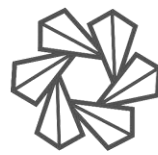




UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ciencias (Nanotecnología)

*FABRICACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN FOTOÁNODO
MULTICAPAS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE ZnSe-ZnS PARA SU
POSIBLE APLICACIÓN EN CELDAS FOTOVOLTAICAS.*

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Nanotecnología)

Presenta:

Ing. Jaime Moroni Mora Muñoz

Dirigido por:

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Centro Universitario
Querétaro, QRO
México.
Octubre 2021



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias (Nanotecnología)

**FABRICACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN FOTOÁNODO MULTICAPAS DE PUNTOS
CUÁNTICOS DE ZnSe-ZnS PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN CELDAS
FOTOVOLTAICAS.**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Nanotecnología)

Presenta:

Ing. Jaime Moroni Mora Muñoz

Dirigido por:

Dr. Carlos Guzmán Martínez

SINODALES

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Presidente

Firma

Dra. Janet Ledesma García

Secretario

Firma

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña

Vocal

Firma

Dr. Rodrigo R. Velázquez Castillo

Sinodal

Firma

Director FI

Director de la Facultad

Director IP

Director de Investigación y Postgrado

Centro Universitario
Querétaro, QRO
México.
Octubre 2021



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Dirección General de Bibliotecas UAQ

© 2021 – Jaime Moroni Mora Muñoz, Carlos Guzmán Martínez

All rights reserved



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Dedicatoria de tesis

Dirección General de Bibliotecas UAQ



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Agradecimientos.

Dirección General de Bibliotecas UAQ



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Resumen.

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes se han presentado como una gran alternativa a los sistemas fotovoltaicos convencionales debido a su gran relación eficiencia-costo. Uno de los factores importantes para la mejora de estos sistemas es la optimización del proceso de transporte de portadores de carga en el sistema.

Esto se puede lograr a través de la utilización de nuevos materiales nanoestructurados como material transportador de electrones debido a sus novedosas propiedades como lo son su gran área superficial, un gran “band gap”, un buen transporte de electrones, una buena estabilidad química, bajo costo y con bajo ambiental.

En esta tesis se realizó la síntesis de materiales 2D a través del método de micela inversa asistido por sonoquímica variando la morfología con la relación H₂O:surfactante y el cambio en la amplitud aplicada. La caracterización fisicoquímica del sistema se realizó a través de SEM, TEM, EDX, XRD y espectroscopía Raman.

Posteriormente se depositaron los materiales sintetizados por medio de electroforesis en un electrodo de PET-ITO. Se evaluó las características ópticas y eléctricas del sistema a través de espectroscopía Uv-vis, Cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Por último, se realizó la electrodeposición de pigmento de azul de Prusia sobre tres electrodos: dos en electrodos con los materiales seleccionados (J2 y M1) soportados sobre el electrodo PET-ITO y sobre un electrodo con TiO₂ depositado en la superficie del electrodo PET-ITO para utilizarlo como material blanco debido a que es el más utilizado actualmente. Una vez realizado esto, se realizó el ensamblaje de la celda de prueba utilizando como contraelectrodo un PET-ITO-



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Grafito y un electrolito líquido base agua con especies de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La evaluación de este sistema se realizó a través de la curva I-V característica de cada celda.

Abstract.

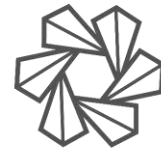
Dye sensitized solar cells have shown great potential as an alternative to conventional photovoltaic systems due to their great cost-efficiency relationship. One of the main characteristics that need to be improved in order to achieve an increment in the efficiency of this type of cells is the optimization of the electron transport process.

This can be achieved through the use of new nanostructured materials as electron transfer materials consequence of their novel properties as their great superficial area, wide band gap, high electron transport, good chemical stability, low cost, and minimal environmental impact.

In this thesis we synthesized 2D materials through the inverse micelle method assisted with sonochemistry in which the morphology was modified through the H_2O :surfactant relation and the applied amplitude. The physicochemical characterization of the nanomaterials was achieved through SEM, TEM, EDX, XRD and Raman spectroscopy.

Subsequently, we deposited the synthesized nanostructures in a PET-ITO electrode via electrophoresis. The electrical and optical properties of the resultant electrode were evaluated through Uv-vis Spectroscopy, Chronoamperometry, and Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Finally, we made the electrodeposition of Prussian blue as the dye sensitized over three electrodes (PET-ITO-Nanomaterial): two corresponding to selected materials (J2 and M1) (based on physicochemical properties) and the other to TiO_2 that served as the blank as it is the most widely used in the literature. Once the electrodes were



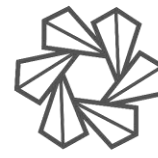
fabricated, we assembled a complete cell using PET-ITO-Graphite as counterelectrode and a water based liquid electrolyte containing $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ species. The evaluation of this cell was made through the characteristic IV curves of each cell.

CONTENIDO

1	Introducción.....	18
2	Justificación.....	20
3	Descripción del problema.....	22
4	Fundamentación teórica.....	24
4.1	Síntesis de nanomateriales asistidas por ultrasonido.....	24
4.1.1	Introducción.....	24
4.1.2	Mecanismos y principios básicos de la sonoquímica.....	25
4.1.3	Parámetros que afectan las reacciones sonoquímicas.....	27
4.2	Celdas solares sensibilizadas con colorantes.....	29
4.2.1	Estructura y principio de operación.....	29
4.2.2	Materiales transportadores de electrones.....	30
5	Hipótesis.....	31
6	Objetivos.....	32
6.1	Objetivo general.....	32
6.2	Objetivos específicos.....	32
7	Metodología.....	33
7.1	Síntesis de los Nanomateriales (QDs) tipo Core-shell de ZnSe.....	33
7.2	Fabricación de los fotoánodos.....	35
7.3	Caracterización del nanomaterial y evaluación del fotoánodo.....	36
7.4	Fabricación de la celda sensibilizada y evaluación de la celda.....	36
8	Discusión y resultados.....	39
8.1	Síntesis del nanomaterial de ZnSe-ZnS.....	39



8.2	Propiedades observables de los fotoánodos.	39
8.3	Caracterización fisicoquímica.	40
8.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	40
8.3.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	46
8.3.3	Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDX).	49
8.3.4	Difracción de Rayos X (XRD).	56
8.3.5	Espectroscopía Raman.	61
8.4	Evaluación del fotoánodo.	74
8.4.1	Espectroscopía Uv-vis.	74
8.4.2	Pruebas electroquímicas.	78
8.5	Prueba de concepto – Curvas I-V de la celda prototipo.	87
9	Conclusión.	91
10	Perspectivas a futuro.	94
11	Referencias.	95
12	Anexos.	109
12.1	Difracción de rayos X (DRX).	109
12.1.1	Rayos X.	109
12.1.2	Producción de rayos X.	109
12.1.3	Difracción en cristales. (Myeongkyu, L. (2016). <i>X-Ray Diffraction for Materials Research From Fundamentals to Application</i> (First). Oakville: Apple Academic Press.)	110
12.1.4	Instrumentación utilizada para la difracción de rayos X.	114
12.1.5	Interpretación de resultados.	118
12.2	Espectroscopía UV-Vis.	120
12.2.1	La ley de Bouguer-Lambert-Beer.	120
12.2.2	Método de Tauc.	121
12.2.3	Espectrofotómetros.	123
12.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	124
12.3.1	Principios físicos.	124



12.3.2	Instrumentación. (Ul-Hamid, A., & Ul-Hamid, A. (2018). Components of the SEM. In <i>A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy</i> (pp. 15–76). https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7_2)	126
12.3.3	Imágenes obtenidas por SEM.	128
12.3.4	Información obtenida utilizando SEM.	129
12.3.5	Fortalezas y limitaciones de la técnica. (Egerton, R. F. (2005). The Scanning Electron Microscope. In <i>Physical Principles of Electron Microscopy</i> (pp. 125–153). https://doi.org/10.1007/0-387-26016-1_5)	130
12.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	131
12.4.1	Principios físicos.	132
12.4.2	Generalidades del equipo.	135
12.4.3	Información obtenida por TEM.	136
12.5	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).	136
12.5.1	Principios físicos.	137
12.5.2	Generalidades del equipo.	139
12.5.3	Información que puede ser obtenida por EDS.	140
12.6	Espectroscopía Raman.	140
12.6.1	Principios físicos.	140
12.6.2	Espectro Raman.	142
12.6.3	Instrumentación.	144
12.6.4	Requerimientos de la muestra.	146
12.6.5	Técnicas Raman.	148
12.6.6	Aplicaciones Raman.	148
12.6.7	Símbolos de Mulliken.	148
12.7	Curva de intensidad-voltaje (Curva I-V).	150
12.7.1	Corriente de cortocircuito ISC .	151
12.7.2	Voltaje de circuito abierto VOC .	151
12.7.3	Punto de potencia máxima (PPM).	152
12.7.4	Factor de llenado (FL).	152



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



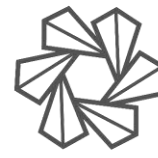
FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

12.7.5	Eficiencia η	153
12.7.6	Descripción eléctrica de las celdas solares reales. (Konrad, M. (2018). <i>Photovoltaics - Fundamentals, Technology and Practice</i> (Second). West Sussex: Wiley-VCH Verlag.)	153

Dirección General de Bibliotecas UAQ



Índice de figuras.

Figura 1. Sitios de reacción principales en un sistema de socoquímica homogéneo. Modificado de (Savun-Hekimoğlu, B. (2020). A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications. Acoustics, 2(4), 766–775. doi:10.3390/acoustics2040042).	27
Figura 2. Esquema de un arreglo convencional de una celda solar sensibilizada con colorante. Modificado de: (Rackauskas, S., Barbero, N., Barolo, C., & Viscardi, G. (2017). ZnO Nanowires for Dye Sensitized Solar Cells. Nanowires - New Insights. doi:10.5772/67616).	30
Figura 3. Montaje experimental para la síntesis de los puntos cuánticos.	34
Figura 4. Celda solar sensibilizada con colorante fabricada y siendo evaluada a través de la curva I-V.	38
Figura 5. Coloración típica de la síntesis de nanoestructuras de ZnSe-ZnS donde (a) es la coloración para las síntesis J's y (b) la de los materiales M's.	39
<i>Figura 6. Fotos del electrodo con el material tomada (a) de manera perpendicular y (b) con un ángulo de 30° aproximadamente.</i>	40
Figura 7. Micrografía SEM del material denominado J2 de ZnSe/ZnS magnificado a (a) X1,000 y (b) X10,000.	41
Figura 8. Imágenes obtenidas a través de SEM de los materiales J4 en donde se presenta una morfología triangular magnificado a (a) X1,000 y (b) X5,000.	42
Figura 9. Micrografías SEM de los materiales J10 donde no existe una morfología homogénea del material sintetizado magnificado a (a) X5,000 y (b) X10,000.	43
Figura 10. Imágenes obtenidas por medio de SEM para el material M1 con magnificación (a) X1,000 y (b) X10,000.	43
Figura 11. Medidas promedio para las nanohojuelas del material M1 determinadas a través de un software de análisis de imagen (ImageJ) y las micrografías obtenidas por SEM.	44
Figura 12. Micrografías SEM para el material M3 con magnificación (a) X5,000 y (b) X10,000.	44



Figura 13. Imágenes obtenidas a través de microscopía SEM para los materiales M4 con magnificación (a) X1,000 y (b)X5,000.	45
Figura 14. Medidas promedio de las nanohojuelas aglomeradas en las microestructuras piramidales observadas en las micrografías obtenidas por SEM del material M4.	45
Figura 15. Imágenes obtenidas por TEM para el material J2 donde podemos ver la micrografía en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.	46
Figura 16. Micrografías TEM para el material J2 en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.....	47
Figura 17. Medidas promedio obtenidas a través del análisis de imagen de las imágenes TEM para el material J2.....	47
Figura 18. Imágenes del material J4 obtenidas a través de TEM en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.	48
Figura 19. Micrografías obtenidas por TEM para el material J4 en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.	48
Figura 20. Medidas obtenidas para el material J4 por medio de análisis de las imágenes obtenidas por TEM.	49
Figura 21. (a) Imagen SEM del material J2 y (b) el espectro EDX correspondiente a esta.....	50
Figura 22. (a) Área de análisis para el material J4 y (b) el análisis EDX del compuesto.....	51
Figura 23. Análisis EDX del material J2 donde (a) es la zona de análisis y (b) es la gráfica EDX.	52
Figura 24. Análisis elemental del material M1 para la zona (a) en donde se obtuvo (b) el análisis EDX correspondiente.....	53
Figura 25. Análisis elemental del material M3 correspondiente a (a) el área seleccionada por SEM y (b) la gráfica EDX respectiva.	54
Figura 26. (a) Imagen del área de análisis seleccionada por SEM para el material M4 y (b) la gráfica EDX correspondiente.	55

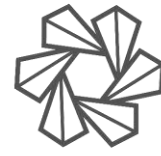


Figura 27. Difracción de rayos para los materiales sintetizados con las señales de los compuestos identificados.....	57
Figura 28. Difractograma de los materiales J2, J4, J10 y M1 con las difracciones de Bragg de ZnSe y ZnS indexadas.	58
Figura 29. Espectro Raman de los materiales denominados J's.	62
Figura 30. Esquema de cuatro tipos diferentes de procesos de dispersión de tres fonones en la interfase (a-d). En donde en (e) podemos observar la línea azul que separa las dos interfaces de dos materiales distintos, y el material rojo siendo una interfaz imaginaria. (Modificada de: Zhou, Y., & Hu, M. (2017). Full quantification of frequency-dependent interfacial thermal conductance contributed by two- and three-phonon scattering processes from nonequilibrium molecular dynamics simulations. Physical Review B, 95(11). doi:10.1103/physrevb.95.115313).....	63
Figura 31. Espectro Raman de los materiales J's de 50-300 cm^{-1} con (A) de 50-215 cm^{-1} y (B) de 215-300 cm^{-1} . Separados de esta forma para analizar con mayor detalle las bandas Raman.	64
Figura 32. Espectro Raman de los materiales J's de 300-1000 cm^{-1}	66
Figura 33. Estrés en películas (A) Estrés tensil y (B) Estrés compresivo. Modificado de (Barbier, A. (2018). Single and heterostructure multiferroic thin films. Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides, 487–514. doi:10.1016/b978-0-12-811180-2.00023-2).	69
Figura 34. Espectro Raman de los materiales M's 50-600 cm^{-1} . Donde (a) es el espectro de 50-300 cm^{-1} y (b) es el de 300-600 cm^{-1}	71
Figura 35. Espectro Raman de los materiales denominados M's de 600-1000 cm^{-1}	72
Figura 36. Espectro de absorción Uv-vis de los materiales J's siendo (a) el espectro completo de absorción y (b) el espectro de absorción de las señales de absorción.	75
Figura 37. Espectroscopía de absorción Uv-vis de los materiales M's donde (a) es el espectro total y (b) es el espectro en donde se observan las dos absorciones del material.	77

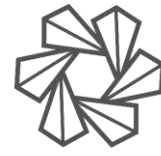


Figura 38. Cronoamperometría de las películas formadas bajo ciclos con tiempo de iluminación de 1 min durante 15 min. Se muestran los cronoamperogramas de los electrodos (a) de los materiales J's y (b) el de los materiales M's..... 79

Figura 39. Ciclo promedio de cada uno de los materiales analizados extraídos de sus corridas experimentales correspondientes. Inset: Fotocorriente promedio de los materiales durante los ciclos con iluminación. 81

Figura 40. Ejemplo de la gráfica normalizada para la determinación del tiempo de vida útil del acarreador del material J10..... 83

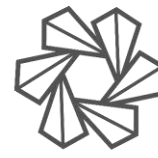
Figura 41. Espectroscopía de impedancia de los ánodos fabricados: (a) Espectro de los fotoánodos con materiales J's depositados y (b) fotoánodos con materiales M's depositados..... 84

Figura 42. Curvas I-V y de potencia para la celda en donde se utilizó el material (a) TiO₂, (b) J2 y (c) M1 como transportadores de electrones..... 88

Figura 43. Representación esquemática de una imagen y patrón de difracción obtenido por la transmisión de electrones. Modificada de (Oku, T. (2014). Structure Analysis of Advanced Nanomaterials: Nanoworld by High-Resolution Electron Microscopy. Berlin, München, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110305012>.)..... 134

Figura 44. Proceso de ionización y producción de rayos x característicos (Modificada de (Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. In Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>)..... 138

Figura 45. Posibles transiciones electronicas para rayos X característicos K, L y M., no todas son detectables en TEM. (Modificada de (la misma que arriba) 139



Índice de tablas.

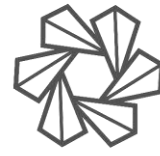
Tabla 1. Condiciones de síntesis para los nanomateriales de ZnSe-ZnS.	35
Tabla 2. Análisis de la composición química para el material J2 derivado del espectro EDX.	50
Tabla 3. Análisis elemental obtenido por la gráfica EDX para el material J4.	51
Tabla 4. Resultados del análisis elemental obtenido por medio de EDX del material J10.	52
Tabla 5. Análisis de la composición química para el material M1 calculado a partir del espectro EDX.	53
Tabla 6. Análisis elemental del material M3 obtenido a través del espectro EDX.	54
Tabla 7. Análisis de la composición química del material M4 obtenida por EDX.	55
Tabla 8. Datos del tamaño de cristalito obtenidos por Williamson-Hall y Debye-Scherrer y el estrés a los que están sometidos dichos cristalitos obtenido por Williamson-Hall para los materiales J2, J4 y M1.	59
Tabla 9. Datos de los parámetros de red obtenidos de los materiales J2, J4 y M1.	59
Tabla 10. Parámetros utilizados para el ZnSe y el ZnS para el cálculo del estrés biaxial.	67
Tabla 11. Desviación del modo vibracional LO del ZnSe y el ZnS en los materiales denominados J's y el estrés biaxial determinado.	68
Tabla 12. Desviación del modo vibracional LO del ZnSe y el ZnS en los materiales denominados M's y el estrés biaxial determinado.	73
Tabla 13. λ_{max} de las señales de absorción para los materiales J's.	74
Tabla 14. λ_{max} de las señales de absorción para los materiales M's.	77
Tabla 15. Valores del tiempo de vida de los acarreadores de los materiales sintetizados.	83
Tabla 16. Datos de resistencia y capacitancia recuperados a través de espectroscopía de impedancia de los fotoánodos fabricados.	85
Tabla 17. Datos recuperados de la curva I-V realizada para la celda con el acarreador de electrones de TiO ₂ , J2 y M1.	89
Tabla 18. Información del espaciado interplanar para siete sistemas cristalinos.	112
Tabla 19. Exponentes para el análisis por Tauc con respecto al tipo de transición electrónica.	122



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO

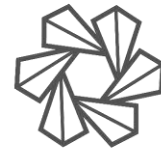


FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Dirección General de Bibliotecas UAQ



Índice de ecuaciones

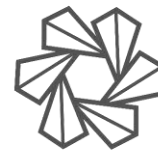
Ecuación (1).....	26
Ecuación (2).....	26
Ecuación (3).....	26
Ecuación (4).....	26
Ecuación (5).....	26
Ecuación (6).....	26
Ecuación (7).....	30
Ecuación (11).....	60
Ecuación (12).....	60
Ecuación (13).....	67
Ecuación (14).....	67
Ecuación (15).....	67
Ecuación (16).....	81
Ecuación (17).....	86



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

1 INTRODUCCIÓN.

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs por sus siglas en inglés) han emergido como una alternativa para la creación de una nueva generación de celdas solares de alta eficiencia. Esto se ha generado como consecuencia de las propiedades optoelectrónicas superiores que presentan los puntos cuánticos con respecto a los materiales convencionales utilizados para la transformación de energía solar. Algunas propiedades como lo son la alta estabilidad óptica, térmica y química, la fácil manipulación de su rango de absorción, su alto coeficiente de absorción, la posibilidad de generar múltiples excitones, además de su fácil procesabilidad y disponibilidad a bajo costo han convertido a los puntos en candidatos prometedores para la generación de energía eléctrica. En los últimos años la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos ha presentado un incremento dramático que fue desde el 5% hasta llegar a valores del 13%, los cuáles son contrastables con otras celdas solares emergentes^[1]. Las mayores contribuciones a este incremento en la eficiencia son la exploración de nuevos materiales de transformación de energía lumínica y la ingeniería de interfase. El remarcable desarrollo y crecimiento en la investigación de este tipo de celdas es un claro indicativo del extraordinario potencial que poseen para lograr un incremento superior en la eficiencia de la conversión de energía solar con respecto a las generaciones previas de celdas solares^[2].

Este tipo de tecnología representa la tercera generación de celdas solares junto a las celdas sensibilizadas con puntos cuánticos, las celdas solares orgánicas y las celdas solares de perovskitas. La tercera generación tiene como objetivo principal el mejorar el rendimiento de la producción de energía a través de la recopilación de energía lumínica a través de la utilización de propiedades físicas novedosas, materiales con propiedades ópticas mejoradas y modificando la arquitectura de



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA

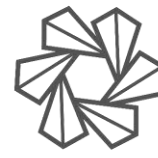


DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

estos para reducir los costos y mejorar la interfaz entre los componentes que conforman la celda^[3]. Sin embargo, las DSSCs presentan algunas ventajas evidentes sobre las otras celdas de tercera generación como lo es su alto control de composición, alto coeficiente de extinción, grandes momentos dipolares intrínsecos, su baja fotodegradación, mayor estabilidad térmica y resistencia a la humedad.^[4]

En años recientes, la investigación hacia este tipo de celdas se ha centrado en el perfeccionamiento de los componentes individuales tales como el fotoánodo, el electrolito y los contraelectrodos. Este trabajo se centrará en el desarrollo y la evaluación (caracterización fisicoquímica y respuesta fotovoltaica) de un fotoánodo utilizando como material transportador ZnSe-ZnS sensibilizado con azul de Prusia.

^[5].



2 JUSTIFICACIÓN.

La generación de energías es un tema de vital importancia hoy en día. La alta demanda que existe actualmente tiene como consecuencia un alto consumo de hidrocarburos, esto nos ha llevado a una crisis energética global acompañada de diversos problemas ambientales [\[6\]](#).

En el año 2018 la aceleración en el consumo de energía creció un 2.3% con respecto al año anterior teniendo un consumo global total de 13,978 Mtoe (Millones de toneladas de petróleo equivalentes) contra una producción de 14,469 Mtoe y una tasa de aumento en la producción del 2.8% [\[7\]](#). De la producción total de energía global, el 83% es generada a partir de fuentes no renovables y el 17% restante proviene de energías renovables. De este último porcentaje generado de fuentes energéticas “limpias” como lo son el viento, las corrientes de agua, etc.; solo el 3% proviene de sistemas de captación de energía solar [\[8\]](#).

Sin embargo, en muchos países el consumo de energía es mucho mayor a su producción anual. Este es el caso de México, en donde de acuerdo con los datos más recientes del sistema de información energética de la secretaría de energía, en el año 2017 se tuvo una generación de 168 Mtoe contra un consumo de 221 Mtoe [\[9\]](#). Estas cifras representan un déficit energético el cual es compensado a través de la importación de energía y recursos de otros países como Estados Unidos de América. De la energía que se produce de manera interna en el país, solo 32.7 Mtoe equivalente al 19.5% es generado utilizando fuentes energéticas renovables del cual solo el 2% corresponde a la generación de energía eléctrica con sistemas fotovoltaicos [\[10\]](#).

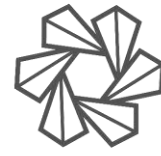
De igual forma esta crisis energética también trae como consecuencia una problemática ambiental. En el 2017 se produjeron cerca de 34.22 billones de



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

toneladas de dióxido de carbono (CO_2) como consecuencia de la quema de combustibles fósiles, y sin tomar en cuenta la cantidad de otros gases nocivos para el medio ambiente como lo son el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos de azufre (SO_x), entre otros [\[11\]](#). Esta alta generación está ligada a la tasa de producción de gases invernadero producidos con respecto a la generación de energía producida que es de aproximadamente 525 gramos de CO_2 equivalentes por kilowatt hora ($\text{g CO}_2\text{e/kWh}$). El uso de tecnologías de nueva generación que utilizan fuentes renovables como lo es la energía hidroeléctrica, la energía nuclear, la energía eólica y la energía solar podrían representar una alternativa ecológicas puesto que presentan bajas tasas de producción de gases invernadero: 0 $\text{g CO}_2\text{e/kWh}$, 0.15 $\text{g CO}_2\text{e/kWh}$, 0.74 $\text{g CO}_2\text{e/kWh}$ y 6.15 $\text{g CO}_2\text{e/kWh}$ respectivamente. Esto hace de gran interés el uso de este tipo de tecnologías para la generación de energía desde el punto de vista ambiental [\[12\]](#).

Para llegar a la resolución de estas problemáticas, es necesario tomar acción inmediata, de otra forma tras el paso de los años, se irá alargando la brecha entre la demanda energéticas y la capacidad de producción, e incluso si pudiéramos lograr a satisfacer la demanda, si se sigue utilizando como fuente principal para la generación de energía combustibles fósiles, en algún punto la contaminación llegará a un punto en donde la condición del medio ambiente será irremediable.

Este proyecto está enfocado en aumentar la eficiencia de las celdas solares de nueva generación para que en algún momento puedan presentarse como alternativa viable para la producción de energía a través de fuentes renovables.



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

3 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

A pesar de las grandes ventajas que representan las celdas solares sensibilizadas con colorantes con respecto a otros sistemas fotovoltaicos, también existen varios factores que son una limitante sobre la máxima eficiencia total de conversión de energía que son: el bajo rango de absorción del espectro solar, la disparidad entre la tasa de recolección de carga, la recombinación en las interfaces, la baja deposición de los colorantes en la película del óxido metálico, propiedades pobres de transporte de carga, fotocorrosión del electrodo y bajo factor de llenado debido al bajo rendimiento del contraelectrodo ^[13], estando la mayoría de estos fenómenos relacionados con el fotoánodo.

El fotoánodo es el soporte de las moléculas de colorante y ayuda en el transporte de electrones y, por lo tanto, es un componente de suma importancia en las celdas solares sensibilizadas con colorante. La tasa de recombinación del par electrón-hueco debe ser muy baja para alcanzar mayores eficiencias^[14]. Lo cual será cierto si tenemos un transporte de electrones alto y rápido además de una buena inyección de portadores de carga del colorante hacia el material transportador. Por lo que para obtener un material que sea funcional para el transporte de los electrones tiene que cumplir características como una gran área superficial, un efecto mejorado de dispersión de luz, una buena calidad en la interfaz, alto transporte de electrones, y una gran capacidad de colección de carga^[15].

Bajo el marco de la generación de energía a través de fuentes renovables, este proyecto está enfocado en el mejoramiento de la eficiencia de las celdas solares



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

sensibilizadas con colorantes por medio de la optimización del fotoánodo de la celda a través de la mejora en el transporte de los portadores de carga fotogenerados por el material transportador utilizando materiales nanoestructurados bidimensionales^[16].

Dirección General de Bibliotecas UAO



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

4 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.

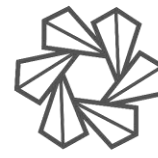
4.1 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES ASISTIDAS POR ULTRASONIDO.

4.1.1 Introducción.

La importancia tecnológica de los nanomateriales puede ser observado en las diversas aplicaciones en las que son utilizadas, las cuales incluyen, pero no están limitados a catálisis, biotecnología, fotónica, y sistemas de almacenamiento de energía. Conforme los materiales nanoestructurados han tomado relevancia en las diferentes disciplinas de la ciencia, el interés sobre los métodos de síntesis de estos compuestos y la optimización de las propiedades que estos presentan a través de dicho proceso de formación ha crecido enormemente en los últimos años.

Las propiedades fisicoquímicas mejoradas de los sistemas nanoestructurados tales como el tamaño, la superficie, efectos interfaciales y propiedades ópticas, electrónicas, mecánicas y termodinámicas con respecto a su contraparte en bulto, dependen fuertemente no solo del tamaño sino de la morfología y la distribución espacial de los mismos. Debido a esto el proceso de síntesis utilizado es tan relevante puesto que influye en estas características del material y existen dos principales acercamientos para la formación: “Top-down” y “Bottom-up”^[17]. Este último involucra el autoensamblado de las especies moleculares con reacciones químicas controladas y es mucho más flexible y eficiente con respecto a su contraparte.

Dentro de los métodos “Bottom-up” la sonoquímica fue una de las técnicas más antiguas utilizadas para la preparación de nanomateriales. La sonoquímica consiste en la utilización de una fuerte radiación ultrasónica (20 kHz – 10 MHz) para producir las reacciones químicas^[18]. El fenómeno físico responsable para el proceso

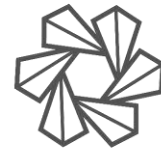


sonoquímico es la cavitación acústica^[19]. Este sistema presenta cuatro grandes ventajas con respecto a otros métodos de síntesis: (1) preparación de productos amorfos, (2) la inserción de nanomateriales en materiales mesoporosos, (3) la deposición de nanopartículas en superficies cerámicas y poliméricas y (4) control de la morfología de los nanomateriales.

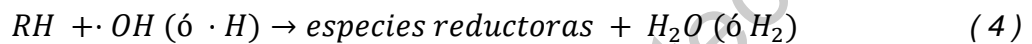
4.1.2 Mecanismos y principios básicos de la sonoquímica.

Como se mencionó previamente el mecanismo que causa los efectos sonoquímicos en líquidos es el fenómeno de cavitación acústica. Las ondas ultrasónicas se propagan en el medio líquido y generan la repetición de patrones de compresión y rarefacciones que administran energía a la fase líquida. Dichas rarefacciones y compresiones someten presiones positivas y negativas en el líquido empujando o jalando las moléculas juntándolas o alejándolas unas de otras^[20].

Existen tres pasos sucesivos en el fenómeno de cavitación acústica y son: (1) nucleación, (2) el crecimiento de la burbuja (o expansión) y (3) el colapso implosivo^[21]. En la etapa 1, las microburbujas atrapadas en las micro-hendiduras en la solución forman el núcleo de cavitación, donde las cavidades son generadas dependiendo del tipo y pureza del líquido. La segunda etapa es cuando las microburbujas ya han sido formadas y cuando la intensidad es lo suficientemente alta para una cavidad pequeña puede crecer rápidamente como consecuencia de los efectos inerciales. La cavidad se expande por la difusión rectificada cuando la intensidad acústica es baja, y puede durar varios ciclos acústicos antes de la expansión. Por último, la tercera etapa es cuando la cavidad ya ha sobrecrecido que ya no puede absorber energía por sí mismo para sostenerse, y el líquido circundante rápidamente converge en la cavidad lo que lleva a una fuerte implosión en un colapso catastrófico. En este punto, las altas presiones y temperaturas crean un ambiente inusual o microreactores de alta energía que permiten la fragmentación molecular de los gases atrapados en las cavidades colapsadas. Las siguientes



reacciones (1-5) muestran la generación de radicales hidroxilo generados y el mecanismo de formación de los productos por la sonicación^[22]:



Donde M^{+n} corresponde a un ion metálico y RH puede ser un aditivo orgánico. Los aditivos orgánicos pueden ser por lo general alcoholes, surfactantes y polímeros solubles en agua.

Las reacciones químicas en sonólisis homogénea procede vía radicales intermediarios, lo que significa que bajo condiciones severas en el colapsamiento de las microburbujas causan sonoquímica homogénea. Bajo estas condiciones, existen tres principales sitios de reacción: la burbuja de cavitación, la interfaz de las burbujas gaseosas y el líquido circundante y la solución. Esto se ilustra en la Figura 1 tal.

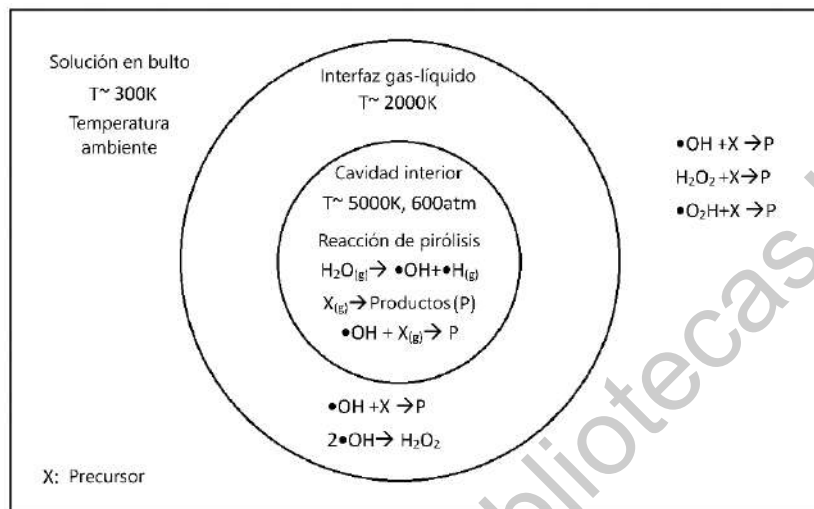


Figura 1. Sitios de reacción principales en un sistema de socoquímica homogéneo. Modificado de [23].

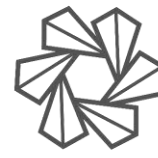
La formación de las nanoestructuras está regida por la reducción de especies a través de radicales primarios y secundarios, los cuales son generados durante la formación, crecimiento y colapsamiento de las cavidades acústicas [24].

Este método de síntesis provee tres grandes ventajas con respecto a otros métodos de síntesis: (1) no es necesaria la adición de otros agentes químicos, (2) tasas de reacción razonablemente rápidas y (3) producción de partículas ultrafinas (\sim 2-50 nm).

4.1.3 Parámetros que afectan las reacciones sonoquímicas.

4.1.3.1 Frecuencia.

La frecuencia juega un rol bastante importante en la sonicación y existen tres rangos en el que se pueden trabajar (1) baja frecuencia (20-100 kHz), (2) frecuencia media (300-1000 kHz) y (3) alta frecuencia (2-10 MHz). En la baja frecuencia, un largo número de compresiones y rarefacciones puede ocurrir, esto retrasa la etapa de colapso y permite que compuestos volátiles se muevan a la fase gaseosa. Los compuestos hidrofóbicos se pueden descomponer exitosamente por ultrasonido de



baja frecuencia debido a la migración a través de las burbujas de cavitación y son pirolisadas dentro de estas o pueden ser descompuestas térmicamente en la interfaz gas-líquido. El crecimiento retardado y el colapsamiento prolongado de las burbujas, por otro lado, induce la expulsión y recombinación de radicales e inhibe que los radicales hidroxílicos migren hacia la solución en bulto.

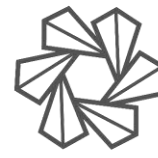
Cuando se aplica una frecuencia media, se liberan mayores energías hacia el líquido como consecuencia de que las de cavitaciones transitorias colapsan de forma más rápida y violenta. Debido a estas implosiones violentas, el expulsión de radicales usualmente no ingresa a la cavitación ni en la interfaz^[25].

4.1.3.2 Intensidad de potencia.

Las reacciones sonoquímicas dependen fuertemente de la intensidad de las ondas sonoras. Conforme se incrementa la potencia, la tasa de reacción incrementa también. Cuando se aplica una alta potencia ultrasónica, un gran número de burbujas de cavitación son generados en la solución. Sin embargo, muchas de estas burbujas se juntan para formar burbujas más grandes y con tiempo de vida prolongados que actuarán como barrera para la transferencia de energía acústica a través del líquido, lo cual es conocido como el efecto de amortiguamiento. Por lo que la potencia no debe ser incrementada indefinidamente^[26].

4.1.3.3 Temperatura.

Debido al incremento de la tensión superficial o la viscosidad con el incremento de la temperatura, o como consecuencia del incremento en la presión de vapor, el umbral límite incrementa con la disminución de la temperatura. De igual forma, conforme la temperatura incrementa, el efecto del colapsamiento de la cavitación se ve reducida^[27].



4.2 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES.

Debido a la gran demanda energética, se han buscado alternativas para los combustibles fósiles. Las celdas sensibilizadas con colorantes se han presentado como una gran alternativa, puesto que, con respecto a otras celdas solares, estas tienen un costo de manufactura más bajo debido a los materiales de bajo costo que se utilizan para su fabricación.

4.2.1 Estructura y principio de operación.

La configuración de las celdas solares sensibilizadas con colorantes está formada por cuatro componentes principales, ilustrados en la Figura 2^[28]:

- I. El fotoánodo fabricado de una capa de un óxido metálico mesoporoso (Por lo general TiO_2) depositado en un sustrato transparente de vidrio conductor (Vidrio ITO/FTO).
- II. Una monocapa de colorante sensibilizador unido covalentemente a la superficie de la capa de TiO_2 para cosechar la luz y generar electrones fotogenerados.
- III. Un electrolito que contiene una copla redox (Típicamente I^-/I_3^-) en un solvente orgánico para recolectar los electrones en el contraelectrodo y generando la regeneración del colorante.
- IV. Un contraelectrodo cubierto de platino sobre un sustrato de vidrio conductor.

Cuando la luz del sol incide sobre la celda solar, los colorantes utilizados como sensibilizadores en la superficie del TiO_2 se excitan y los electrones fotogenerados son inyectados a la banda de conducción del TiO_2 . Dentro de la película de TiO_2 , los electrones inyectados a este se difunden a través de la película mesoporosa al colector (ITO/FTO) ^[29].

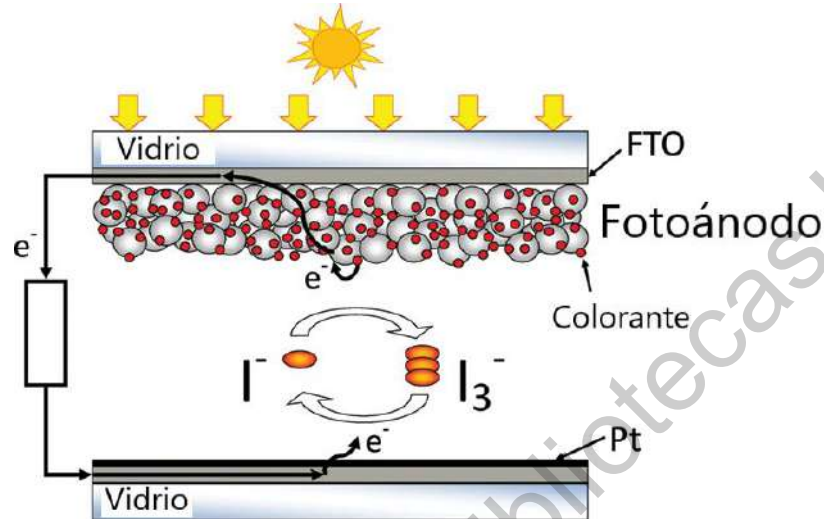


Figura 2. Esquema de un arreglo convencional de una celda solar sensibilizada con colorante. Modificado de [30].

Finalmente, para completar el ciclo, los electrones son recolectados por el electrolito en el contra electrodo que por su parte son absorbidos para regenerar el colorante utilizado como sensibilizador. El desempeño total de la celda puede ser evaluado usando la eficiencia de conversión de luz solar a energía eléctrica (η) [31]:

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (7)$$

Donde V_{oc} es el potencial de circuito abierto, J_{sc} es la densidad de corriente de circuito abierto, FF es el factor de llenado, y P_{in} es la potencia de la luz incidente.

4.2.2 Materiales transportadores de electrones.

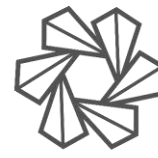
Los materiales utilizados como transportadores de electrones deben cumplir con ciertas características para tener un buen transporte de carga y el primer indicativo de la calidad de este material es el potencial de circuito abierto. Este depende de varios factores, incluyendo la diferencia entre niveles energéticos entre los materiales transportadores de electrones y el material fotoabsorbente [32]. Estos materiales también deben evitar la acumulación no homogénea de carga y la recombinación interfacial entre esta capa y el material fotoactivo. Por lo que, para



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

realizar el diseño de un material transportador de electrones, se deben cumplir tres requerimientos importantes^[33]: (1) un buen alineamiento entre los niveles energéticos con respecto a las otras capas para asegurar la transferencia efectiva, (2) una alta movilidad de electrones y buena conductividad eléctrica, y (3) alta transparencia bajo la irradiancia de la luz y estabilidad bajo la luz ultravioleta. Para obtener un sistema eficiente, es necesario tener un alto transporte efectivo de acarreadores de carga^[34].

4.2.2.1 Materiales bidimensionales.

Como consecuencia del descubrimiento del grafeno en el 2004, la investigación de materiales bidimensionales ha atraído una gran atención en la investigación a nivel mundial. Debido al espesor ultradelgado en la escala atómica, estos materiales poseen propiedades novedosas muy interesantes en los múltiples campos de la ciencia. Estas propiedades incluyen la concentración de acarreadores, movilidad de estos y conducción térmica^[35].

A parte del grafeno, el estudio de los calcogenuros de metales de transición ha generado gran interés debido a su naturaleza como semiconductores. Esto se debe a sus fascinantes propiedades físicas, electrónicas, ópticas y químicas. Dentro de esto están su excelente flexibilidad y transparencia óptica, lo cual provee una gran oportunidad de fabricar dispositivos vestibles^[36].

5 HIPÓTESIS.

Por medio de la generación de un fotoánodo compuesto por puntos cuánticos de ZnSe-ZnS en un arreglo espaciado por capas se aumentará el espectro de absorción del fotoánodo y la eficiencia real del sistema en un 2% con respecto a las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos actualmente reportadas en la literatura.



6 OBJETIVOS.

6.1 OBJETIVO GENERAL.

Llevar a cabo la fabricación de un fotoánodo utilizando como base puntos cuánticos de ZnSe-ZnS en un arreglo multicapas y realizar la caracterización tanto del sistema final como la de los materiales utilizados para posteriormente evaluarlo en su potencial uso en un sistema fotovoltaico.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar los nanomaterial 2D de ZnSe-ZnS de distintos tamaños de partículas con el fin de obtener diferentes espectros de absorción.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de las nanoestructuras sintetizadas a través de las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX).
- Llevar a cabo del material 2D de ZnSe-ZnS a través del método de electroforesis en un electrodo de PET-ITO.
- Realizar la caracterización electroquímica y fisicoquímica del material a través de las técnicas de espectroscopía UV-vis, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Determinar la capacidad del material de ser utilizado como material de transporte de electrones en celdas fotovoltaicas sensibilizadas con colorante a través del armado de una celda prueba y su evaluación a través de la curva I-V.



7 METODOLOGÍA.

7.1 SÍNTESIS DE LOS NANOMATERIALES DE ZnSe/ZnS.

Para producir las nanoestructuras de ZnSe-ZnS, se realizó una síntesis química a través de un método de microemulsión previamente reportado^[10] asistido por sonoquímica (Montaje experimental mostrado en la Figura 3). Para dicho método, se utilizó como surfactante dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) con 99% de pureza, sulfato de zinc 99% puro, y selenito de sodio 98% puro, como las sales precursoras de nuestro nanomaterial. Como solvente se utilizó n-heptano y agua destilada. Para llevar a cabo la síntesis de los QDs de ZnSe por medio del método de microemulsión se siguió el siguiente procedimiento:

Para producir el sistema de micela inverso se disolvió AOT en n-heptano a una concentración 0.1 M manteniendo una agitación constante para asegurar la homogeneidad de la solución. Posteriormente las micelas fueron hinchadas con una solución acuosa 0.3 M de $ZnSO_4$, con respecto a distintas razones molares de agua contra surfactante (R=4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40 y 44). Inmediatamente después de que la solución se tornó transparente, se utilizó un homogeneizador ultrasónico (Hielscher UP200Ht) con el fin de que la cavitación actúe como un esfuerzo cortante en la solución para consecuentemente tener una reducción en el tamaño de las micelas formadas y la homogeneización del tamaño de estas. Con este propósito, se varió la amplitud utilizada por el equipo, siendo las síntesis realizadas denominadas (J) siendo aquellas donde se utilizó un 100% de amplitud, mientras que aquellas denominadas (M) en donde se usó el 75% de cavitación. A continuación, para iniciar la reacción se adicionó una solución 0.1 M de selenito de sodio Na_2SeO_3 con la misma relación agua contra surfactante de la primera solución y se utilizó el homogeneizador ultrasónico para suministrar la energía necesaria

para que se lleve a cabo la reacción con una amplitud de onda al 100% y una cavitación del 10% durante una hora.



Figura 3. Montaje experimental para la síntesis de los puntos cuánticos.

Para realizar la preparación la estructura core-shell de los QDs se utilizó como base aquellos sintetizados previamente y se les adicionó una solución (0.1 M) de Na_2S bajo las mismas condiciones de la reacción anterior en relación molar R:1. El exceso de iones de zinc en la superficie de las nanopartículas de ZnSe que se encuentran dentro de las micelas inversas reaccionarán con los iones de azufre para producir ZnS el cuál realiza su nucleación utilizando el ZnSe como base. Una vez obtenida esta emulsión de partículas de ZnSe-ZnS se realizaron lavados con agua destilada tibia y etanol con el fin de eliminar precursores excedentes junto con el surfactante.

A continuación, se muestra en la *Tabla 1* las condiciones de síntesis utilizadas para cada material producido:



Tabla 1. Condiciones de síntesis para los nanomateriales de ZnSe-ZnS.

Cavitación		100%	Cavitación		100%
Amplitud		100%	Amplitud		75%
Material	Relación molar H ₂ O-AOT	Material	Relación molar H ₂ O-AOT		
J0	8:1	M1	16:1		
J1	12:1	M2	28:1		
J2	16:1	M3	36:1		
J3	20:1	M4	48:1		
J4	24:1				
J5	28:1				
J6	32:1				
J7	36:1				
J8	40:1				
J9	44:1				
J10	48:1				

7.2 FABRICACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS.

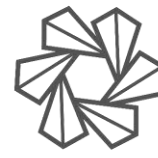
La fabricación de los fotoánodos se realizó a través de la electrodeposición de los materiales en polvo sintetizados. Para realizar la electrodeposición se utilizó como electrolito una solución 0.5 M de NaS₂ con un conjugado de 0.1 M de S elemental. La separación entre el cátodo y el ánodo fue de 1 cm. Como cátodo (electrodo en donde se depositaría el material) se utilizó un electrodo de PET-ITO de 1cm x 5.6 cm y como ánodo un electrodo de grafito. El potencial y el tiempo de deposición fueron de 1.5 V y 2 min respectivamente.



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

7.3 CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL Y EVALUACIÓN DEL FOTOÁNODO.

Con el fin de determinar la morfología y las dimensiones de los materiales nanoestructurados sintetizados y obtener un microanálisis de composición elemental de estos, se analizaron los polvos obtenidos a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), y por espectroscopia de rayo X de energía dispersiva (EDX). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron obtenidas a través de un SEM de emisión de campo JEOL JSM-7401. Las micrografías de alta resolución por transmisión de electrones en campo oscuro y campo brillante fueron adquiridas utilizando un JEOL-JEM 2200 FS+CS operado a 200kV. El análisis de EDX se realizó con un detector EDX acoplado con el aparato de SEM.

Para determinar la estructura cristalina de los materiales sintetizados y algunos parámetros estructurales del mismo, se realizó un análisis de las nanoestructuras a través de difracción de rayos X (XRD) y de espectroscopía Raman. Los difractogramas de rayos X fueron medidos a través de un Bruker D8 Advance operado a 30 kV y 30 mA. Para el análisis Raman se utilizó un espectrómetro HORIBA XploRA con un detector CCD syncerity y una rejilla holográfica de 1200gr. mm⁻¹; el ancho de la rendija utilizado fue 100 μm, y el orificio confocal fue puesto en 300 μm.

Con el fin de determinar el espectro de absorción de los materiales sintetizados se realizó el análisis Uv-vis por medio de en un espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific modelo GENESYS™ 10S. Para realizar la evaluación del fotoánodo y de la celda completa, las técnicas electroquímicas fueron hechas en un potenciostato Princeton Applied Research 273A Potentiostat Galvanostat.

7.4 FABRICACIÓN DE LA CELDA SENSIBILIZADA Y EVALUACIÓN DE LA CELDA.

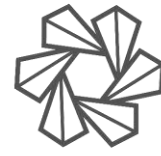
Para la fabricación del ánodo se utilizó la misma técnica de deposición por electroforesis utilizando una concentración de 2 mg/ml de material de soporte (TiO₂,



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

J2 o M1) en una solución de electrolito/ionizante de 0.5 M de Na_2S Y 0.1 M de S elemental. La separación entre electrodos fue de 1 cm usando como cátodo el electrodo de PET-ITO y como ánodo un electrodo de grafito. El potencial y tiempo de deposición manejados fueron de 1.5 V y 2 min correspondientemente.

Para la deposición de azul de Prusia se utilizó un método reportado previamente en la literatura^[38]. En dicho proceso se utiliza una solución 0.01 M de FeCl_3 , posteriormente una solución 0.1 M de KCl Y 0.1 M de HCl se adicionan lentamente en agitación constante. Después una solución 0.01 M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ se adiciona a la constante de reacción. El electrodo previamente preparado se utiliza como ánodo y como cátodo se utiliza como cátodo un electrodo de grafito. La deposición se lleva a cabo a través de un voltaje de 2.5 V por 15 min lo que lleva a la formación del azul de Prusia en la superficie del material utilizado como soporte (TiO_2 , J2 y M1).

Para la fabricación del contraelectrodo de la celda se utilizó una solución de 5 mg de grafito, 150 ml de alcohol y 50 μl de Nafión. Una vez preparada esta solución, se depositó sobre un electrodo PET-ITO utilizando el método de rociado, el cuál utiliza un aerógrafo para depositar de manera homogénea el material, una vez que el solvente se evapora de la superficie. Para ayudar con este proceso, el electrodo es puesto sobre una placa calefactora a 30°C. Cada tinta realizada fue utilizada para 15 electrodos de PET-ITO-Grafito.

Para realizar el armado de la celda el contacto de cada electrodo se cubrió con una cinta de Aluminio con pegamento acrílico conductor comercial (3M-1120) y posteriormente la sección que podría estar en contacto con su contraparte se pintó con esmalte acrílico para evitar el contacto y se colocó una pieza de separación cuadrada entre ambos electrodos. Posteriormente para sellar el sistema, se utilizaron hojas para laminar comerciales, a las cuales se les recortó una ventana de 0.6 cm de ancho por 1.67 cm de largo y el resto se pintó con esmalte acrílico

negro con el fin de estandarizar el área de trabajo de la celda a 1 cm^2 . Para terminar el armado, se centraron los dos electrodos de la celda a la ventana de trabajo y se pasó por la laminadora para sellar el sistema y evitar fugas y se recortó la sección extra de los contactos para conectarlas al potencióstato y se abrió el espacio para ingresar el electrolito. El sistema final siendo evaluado se muestra en la Figura 4.

Para evaluar la celda, se ingresó un electrolito en el sistema que contenía una concentración 0.001 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0.04 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Para realizar la evaluación de la celda se utilizó la prueba de la curva I-V.



Figura 4. Celda solar sensibilizada con colorante fabricada y siendo evaluada a través de la curva I-V.

8 DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

8.1 SÍNTESIS DEL NANOMATERIAL DE ZnSe-ZnS.

Durante la síntesis de los materiales, se pudo notar un cambio en la coloración entre los materiales J's y los materiales M's. Los primeros poseen una coloración blancuzca, mientras que los segundos poseen una coloración rosada como se muestra en la Figura 5 y será explicado posteriormente durante el análisis del espectro Raman de los dos tipos de estos materiales.



Figura 5. Coloración típica de la síntesis de nanoestructuras de ZnSe-ZnS donde (a) es la coloración para las síntesis J's y (b) la de los materiales M's.

8.2 PROPIEDADES OBSERVABLES DE LOS FOTOÁNODOS.

Una vez realizado el electrodeposición de los materiales, se puede apreciar un cambio en las propiedades cualitativas del electrodo. Se observa un cambio en la coloración de este que es mayormente apreciable solo cuando se observa de un ángulo mayor a los 30° y menor a los 180° , mientras que, si es visto de forma perpendicular, se percibe una transparencia en el electrodo como se muestra en la Figura 6. Esto

puede ser como consecuencia tanto de la morfología del material, el espesor de la película y la distribución del material depositado sobre la superficie del electro base.

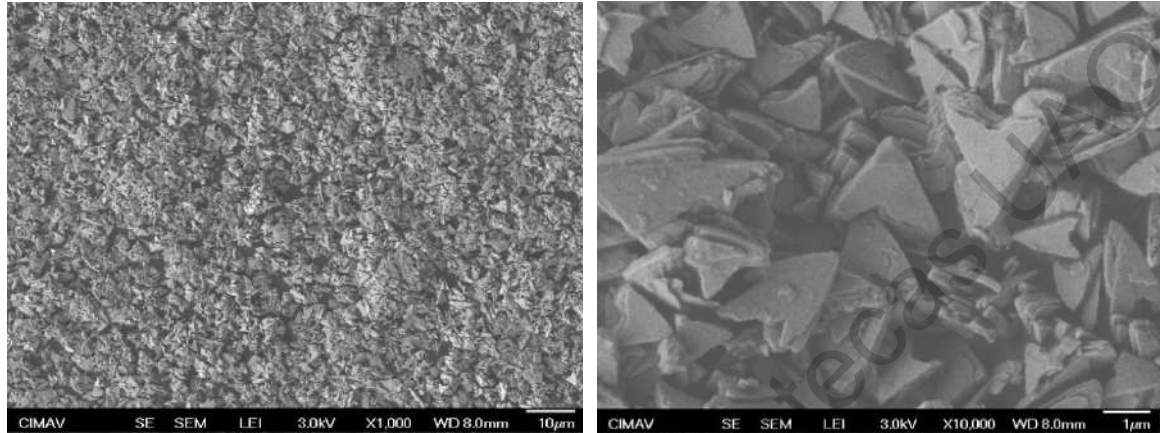


Figura 6. Fotos del electrodo con el material tomada (a) de manera perpendicular y (b) con un ángulo de 30° aproximadamente.

8.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

8.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

A través de la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) analizamos la morfología de los diferentes materiales sintetizados^[39] y observar cómo se fue modificando con respecto a la relación H₂O-Surfactante utilizada. Otro aspecto importante que resaltar en de las micrografías con materiales con morfologías homogéneas es la presencia de otras estructuras con formas diferentes, lo que podría sugerir que se tiene otro tipo de compuestos ajenos a los de interés. Esto se exploró con mayor detenimiento en la técnica de difracción de rayos X.



(a)

(b)

Figura 7. Micrografía SEM del material denominado J2 de ZnSe/ZnS magnificado a (a) X1,000 y (b) X10,000.

En los materiales nombrados J2 mostrados en la Figura 7, podemos observar una morfología tipo flecha, en donde se tiene un tamaño de estas muy similares, por lo que podemos realizar un promedio de las dimensiones del material usando un programa de análisis de imagen y la escala proporcionada por el equipo. Otro hecho que es posible remarcar de los materiales sintetizados es que son materiales nanoestructurados bidimensionales, esto lo podemos apreciar debido a que dos de sus dimensiones no se encuentran en la escala nanométrica, mientras que otra sí lo está. Esta última siendo el espesor de las nanohojuelas de material en forma de flecha. También podemos apreciar que existe un apilamiento de dichas estructuras una sobre otras. Debido a que se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión, las mediciones de dichas estructuras se mostrarán más adelante.

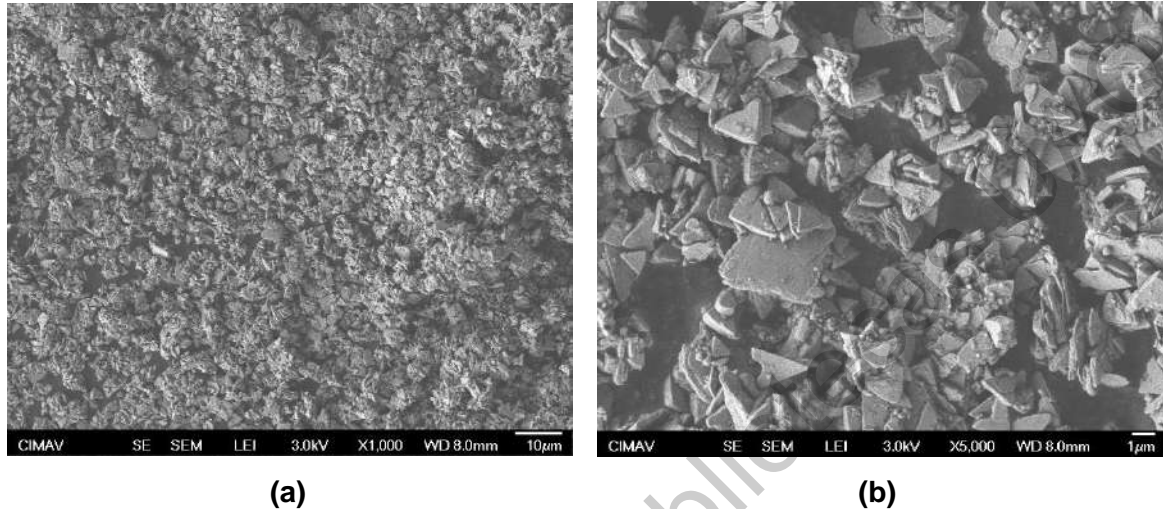
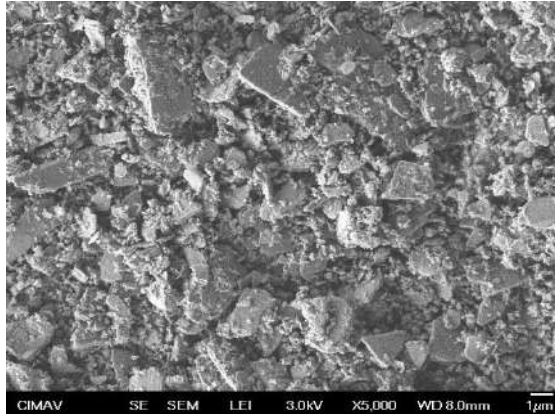
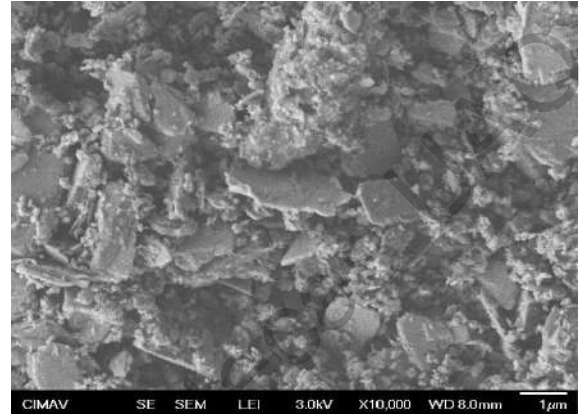


Figura 8. Imágenes obtenidas a través de SEM de los materiales J4 en donde se presenta una morfología triangular magnificado a (a) X1,000 y (b) X5,000.

Analizando las imágenes SEM (Figura 8) de los materiales J4 podemos observar un cambio en la morfología del material, en donde cambia de ser nanohojuelas con forma de flechas a una forma completamente triangular, en las imágenes de este compuesto podemos apreciar de manera más evidente la formación de otro tipo de estructuras con morfologías diferentes, las cuales se atribuyen a otro tipo de compuestos ajenos a los de interés (ZnSe-ZnS). De igual forma podemos observar que se tiene una buena homogeneidad en el tamaño de las nanohojuelas con formas triangulares. Y de igual manera que los materiales J2, estos se apilan unos encima de otros. Las medidas de estos materiales se obtuvieron de manera más precisas con microscopía electrónica de transmisión y se discutirán más adelante.



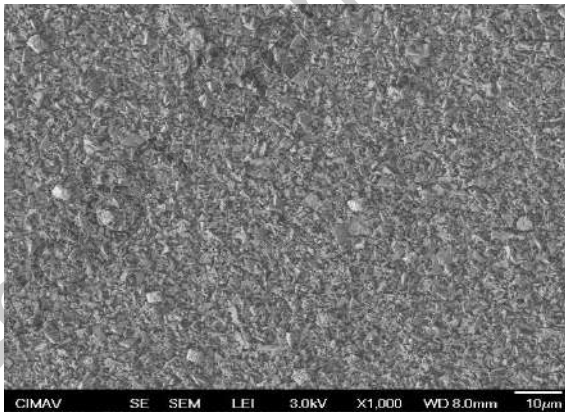
(a)



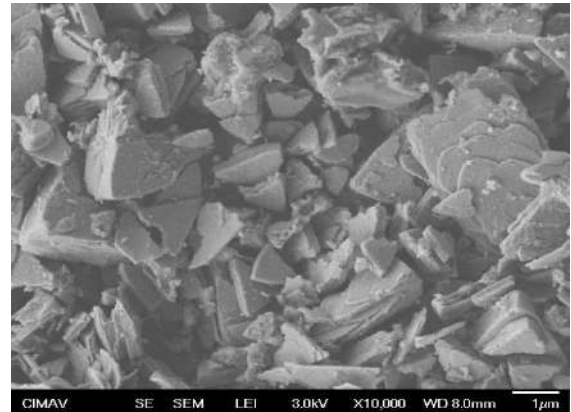
(b)

Figura 9. Micrografías SEM de los materiales J10 donde no existe una morfología homogénea del material sintetizado magnificado a (a) X5,000 y (b) X10,000.

Examinando las micrografías de los materiales J10 (Figura 9) podemos observar una pérdida en la homogeneidad de la morfología del material, pero la predominante en las micrografías son particulados, los cuales no poseen una forma en específico, pero con el fin de determinar un aproximado de su tamaño, se asumió una forma esférica, resultando con un promedio de diámetro de 70.153 nm.



(a)



(b)

Figura 10. Imágenes obtenidas por medio de SEM para el material M1 con magnificación (a) X1,000 y (b) X10,000.

Para el material M1 (Figura 10) podemos observar de igual manera que en el material J2 una morfología de nanohojuelas con forma de flechas. Sin embargo, en esta existen más subestructuras ajenas a la principal y una mayor variación en el tamaño de estas. No obstante, presenta un mayor apilamiento de estas estructuras. Las medidas promedio de estas nanoestructuras se muestran en la Figura 11:

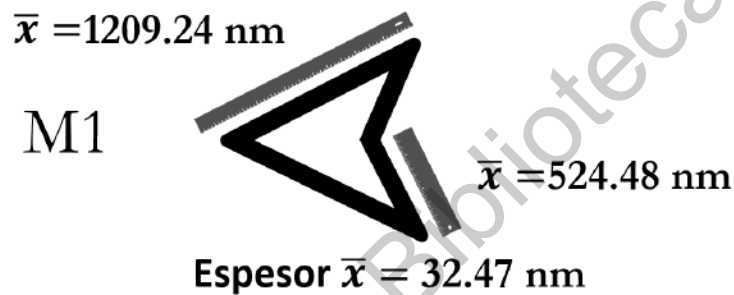


Figura 11. Medidas promedio para las nanohojuelas del material M1 determinadas a través de un software de análisis de imagen (ImageJ) y las micrografías obtenidas por SEM.

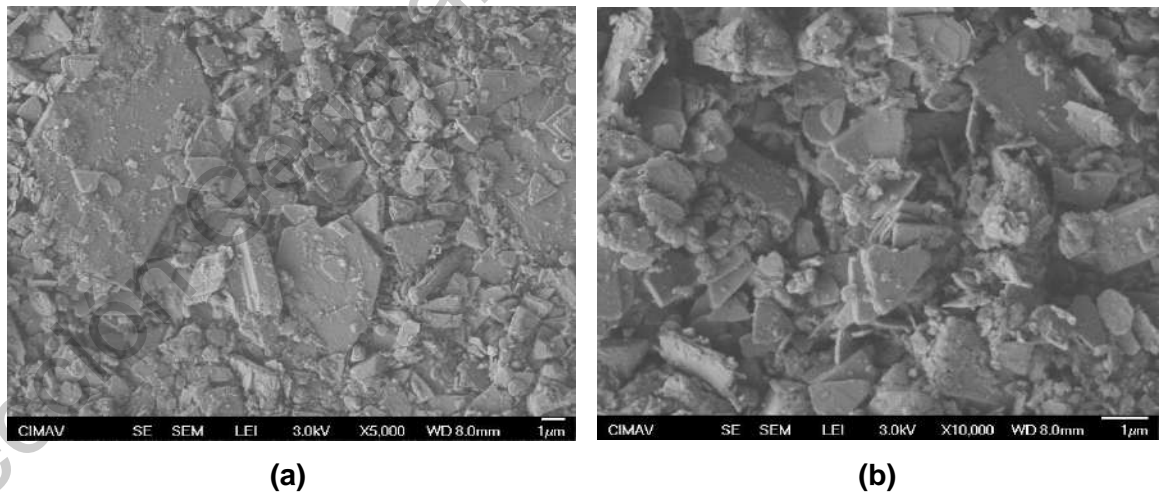


Figura 12. Micrografías SEM para el material M3 con magnificación (a) X5,000 y (b) X10,000.

Por medio de las imágenes del material M3 (Figura 13) podemos observar que en esta relación H₂O-Surfactante se pierde por completo la morfología del compuesto y no se tiene una tendencia clara de la morfología del material.

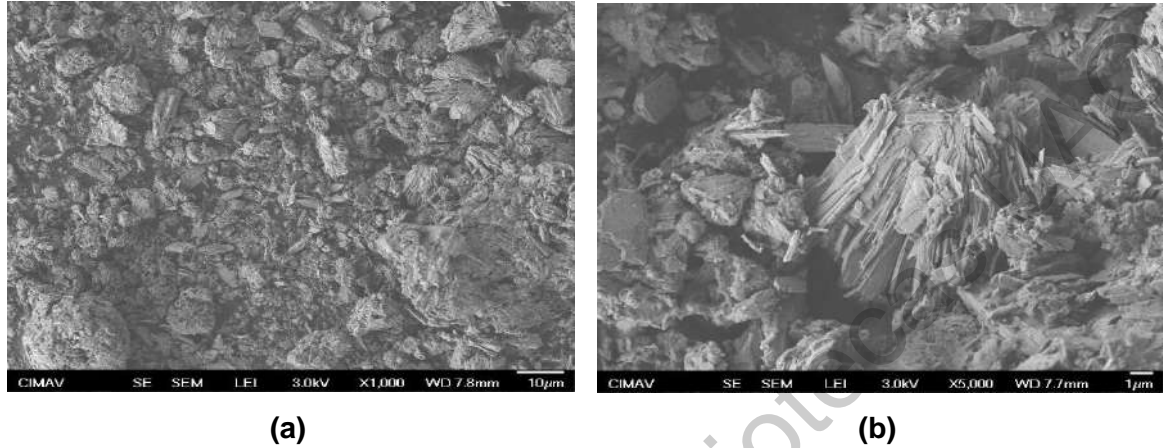


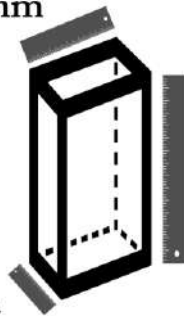
Figura 13. Imágenes obtenidas a través de microscopía SEM para los materiales M4 con magnificación (a) $\times 1,000$ y (b) $\times 5,000$.

Por último, tenemos que para los materiales M4 las micrografías muestran 2 morfologías predominantes, la primera son microestructuras esféricas conformadas por nanoestructuras con morfología irregular; y la segunda son microestructuras piramidales compuestas de nanoestructuras laminares principalmente rectangulares. Para esta últimas se determinaron las medidas de dichas estructuras y se muestran en la Figura 14:

$$\bar{x} = 319.34 \text{ nm}$$

M4

$$\bar{x} = 34.1 \text{ nm}$$



$$\bar{x} = 1930.55 \text{ nm}$$

Figura 14. Medidas promedio de las nanohojuelas aglomeradas en las microestructuras piramidales observadas en las micrografías obtenidas por SEM del material M4.

8.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) se analizó con mayor magnificación y nitidez las estructuras de los materiales que presentaban una morfología más homogénea (Materiales J2 y J4) con el fin de determinar sus medidas y analizar de mejor manera la morfología^[40].

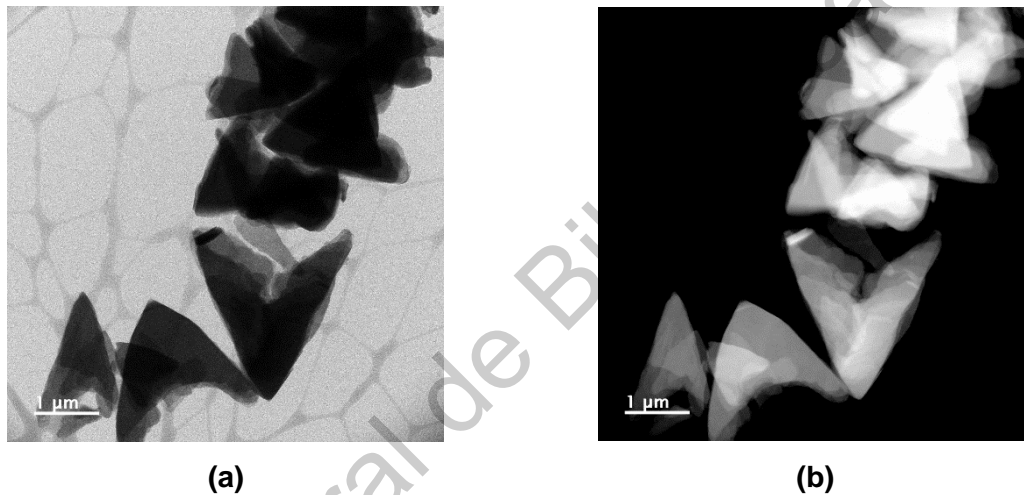
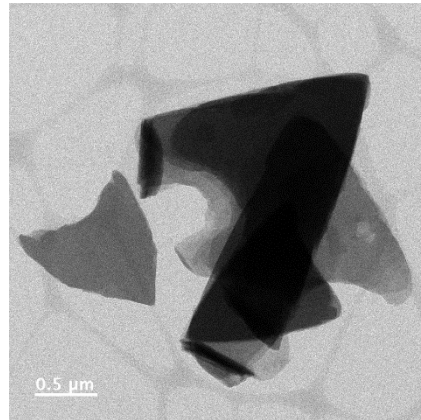
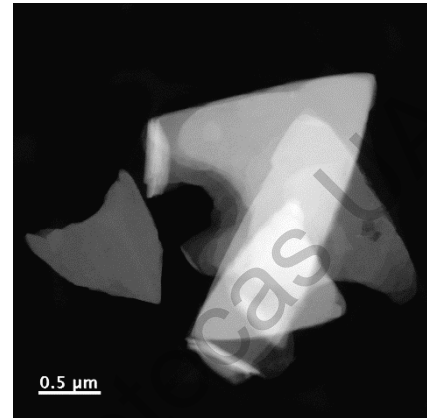


Figura 15. Imágenes obtenidas por TEM para el material J2 donde podemos ver la micrografía en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.

Debido al apilamiento de las nanohojuelas, y al gran contraste que posee la técnica de campo brillante (Figura 15 (a) y Figura 16 (a)) con el fin de analizar de mejor manera el espesor y las dimensiones de las estructuras se adquirieron las imágenes de TEM con la técnica de campo oscuro (Figura 15 (b) y Figura 16 (b)). Esta técnica nos permite observar con mayor precisión la diferencia entre las estructuras sobrepuestas.



(a)

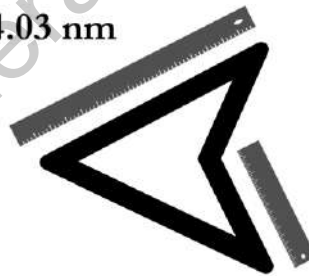


(b)

Figura 16. Micrografías TEM para el material J2 en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.

Debido a la morfología de las muestras, se utilizaron las imágenes en donde el material se encuentra doblado en 90° o en su defecto esté en una posición transversal a la dirección de análisis para determinar el espesor de las estructuras. En la Figura 17 se muestra las mediciones promedio obtenidas para este material.

$$\bar{x} = 1964.03 \text{ nm}$$

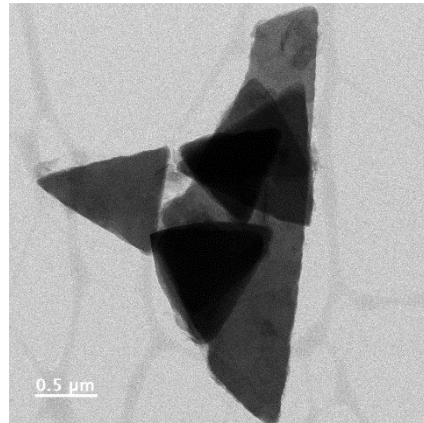


$$\bar{x} = 937.077 \text{ nm}$$

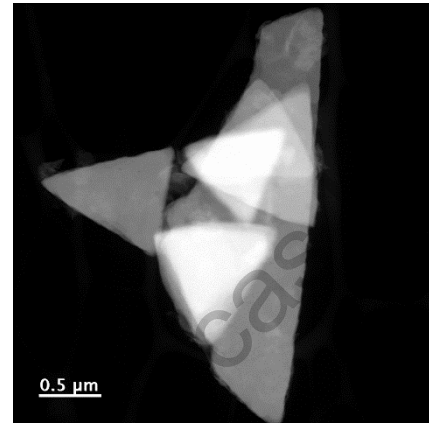
$$\text{Espesor } \bar{x} = 10.06 \text{ nm}$$

Figura 17. Medidas promedio obtenidas a través del análisis de imagen de las imágenes TEM para el material J2.

Se realizó el mismo procedimiento para el material J4 en donde se pudo analizar con mayor precisión la morfología y las dimensiones de las nanohojuelas triangulares observadas en la microscopía electrónica de barrido (SEM).



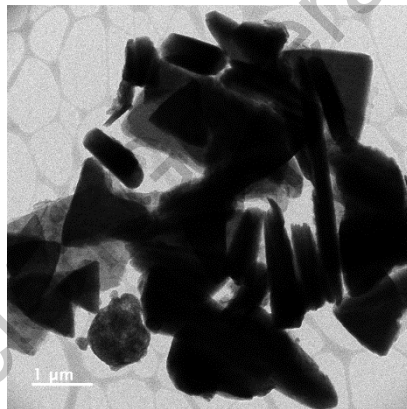
(a)



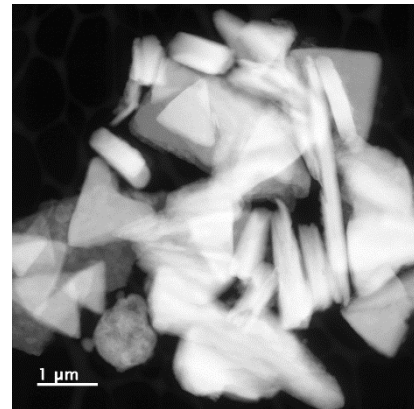
(b)

Figura 18. Imágenes del material J4 obtenidas a través de TEM en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.

Para realizar las mediciones de las estructuras triangulares observadas, se asumió que las mismas son triángulos equiláteros (Figura 18). De igual forma, se puede observar que la presencia de este tipo de triángulos es la predominante, pero de igual forma se tienen otros tipos de triángulos.



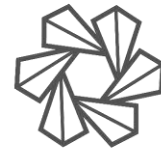
(a)



(b)

Figura 19. Micrografías obtenidas por TEM para el material J4 en (a) campo brillante y (b) campo oscuro.

Para determinar el espesor de estas estructuras se utilizaron imágenes en donde estuvieran de manera perpendicular con la dirección del análisis (Figura 19). Los resultados de las mediciones promedio obtenidas a través del análisis de la



imágenes TEM por medio de un software de análisis de imagen (ImageJ) se muestran en la Figura 20.

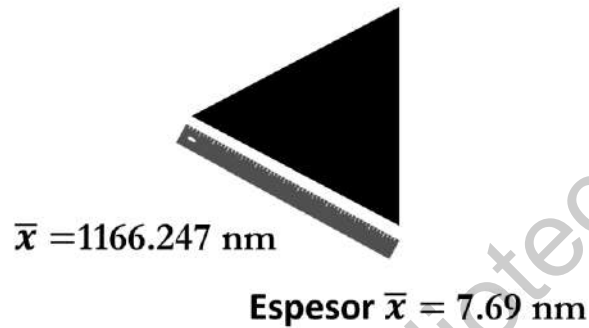
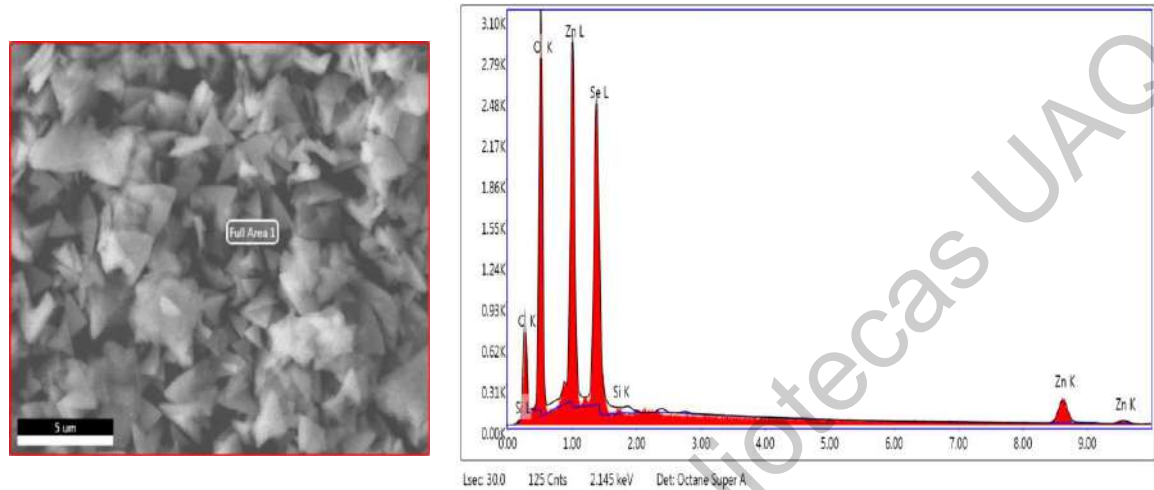


Figura 20. Medidas obtenidas para el material J4 por medio de análisis de las imágenes obtenidas por TEM.

8.3.3 Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDX).

Con el fin de tener una aproximación de la composición elemental de los nanomateriales sintetizados, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDX – por sus siglas en inglés). A través de la técnica de EDX y su respectivo análisis mostrado en las Figura 19-Figura 26 y las Tabla 2-Tabla 7, se pudo confirmar la presencia y realizar la cuantificación de Zn, Se y S [41], sin embargo, también se pudo comprobar la presencia de otros elementos ajenos a los de interés como el Si, C y O. Estos pueden estar presentes como consecuencia de la formación de otros compuestos de Zn como lo son el óxido de zinc y selenato derivado de la alta relación que se ingresó de precursor (3:1:1 – Zn:Se:S), el Carbono puede estar presente como consecuencia de gases como el CO₂ y el CO adsorbidos en la superficie del material[42] o por la interacción entre el material y el surfactante utilizado[43] y el Silicio puede ser como consecuencia de alguna impureza del material de laboratorio empleado para realizar la síntesis.



(a)

(b)

Figura 21. (a) Imagen SEM del material J2 y (b) el espectro EDX correspondiente a esta.

Tabla 2. Análisis de la composición química para el material J2 derivado del espectro EDX.

Elemento	% Peso	% Atómico	Z	A	F
C K	22.64	40.55	1.1699	0.1934	1.0000
O K	34.68	46.65	1.1178	0.2807	1.0000
Se L	22.00	5.99	0.7676	0.6976	0.9993
Zn K	20.68	6.81	0.7989	1.0061	1.0760

Para el material J2, podríamos indicar a primera vista que no se logró la formación correcta de ZnS sobre la superficie de ZnSe, sin embargo, existe una ligera señal aproximadamente a los 2.3 KeV la cuál corresponde al azufre^[44]. Sin embargo, por las condiciones de la muestra, las concentraciones por debajo del 1% no son tomadas en consideración en el análisis realizado por el análisis automático del equipo. Esto sugiere que en este material el ZnS no está actuando como un “Shell” sobre el material, sino como una pasivación de la superficie de este^[45], dando como resultado esta baja relación entre los mismos.

Analizando los resultados condensados en la tabla 2, podemos apreciar que la relación atómica entre Zn y Se es mayor de uno, este excedente de Zn es resultante de la generación de especies secundarias a la de interés como lo es el ZnO. Si suponemos que el selenio solo está presente en compuestos con Zn, obtenemos una diferencia entre el porcentaje atómico de Zn y Se de 0.82% lo que, bajo dicha suposición, podemos atribuirlos al porcentaje de estructuras de ZnO generadas en el proceso. A la par podemos calcular la relación Zn:Se:S para los compuestos, siendo para el material J2 de acuerdo con el análisis químico obtenido sería de 1:0.88:0.

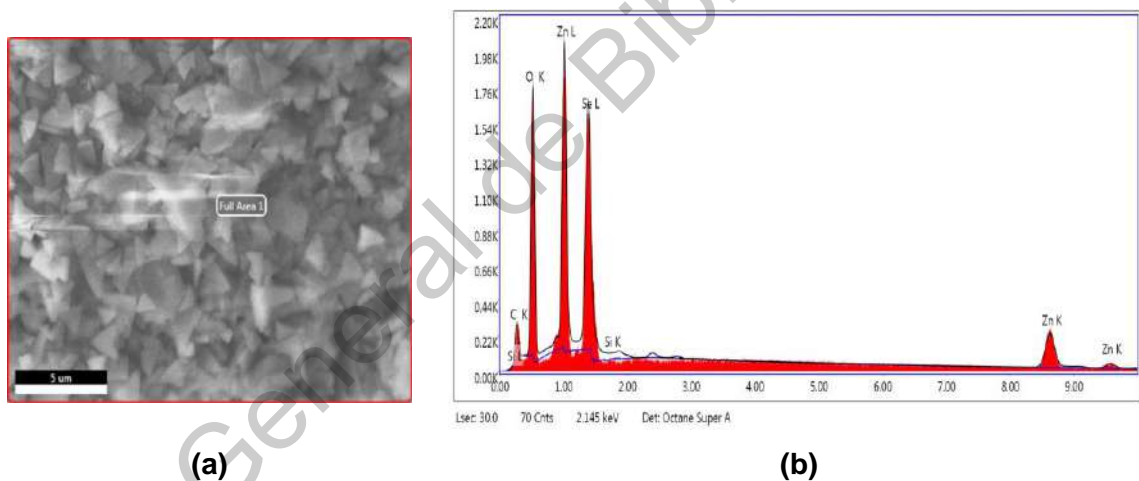


Figura 22. (a) Área de análisis para el material J4 y (b) el análisis EDX del compuesto.

Tabla 3. Análisis elemental obtenido por la gráfica EDX para el material J4.

Elemento	% Peso	% Atómico	Z	A	F
C K	11.70	27.98	1.2499	0.1510	1.0000
O K	25.88	46.47	1.1958	0.2930	1.0000
Se L	24.98	9.09	0.8230	0.5717	0.9993
Zn K	37.44	16.46	0.8675	1.0037	1.0464

De igual forma que en el material anterior, encontramos la presencia de una señal alrededor de 2.3 KeV correspondiente al S, sin embargo, por la relación de

intensidad con las otras señales, este elemento no es mostrado en el análisis de la composición química del material. También se puede observar una mayor homogeneidad de las estructuras triangulares en la zona seleccionada por SEM.

Utilizando los datos de la tabla 3, podemos observar que la relación entre Zn:Se posee una mayor diferencia, lo cual sugiere que tenemos una mayor presencia de subproductos y es concordante con la mayor presencia de diferentes morfologías con respecto a las nanohojuelas triangulares. Tomando en cuenta la suposición realizada para el material anterior con respecto a las estructuras de Zn-Se podemos observar la generación de ZnO del 7.37% en porcentaje atómico. Aunado a esto calculando la relación Zn:Se:S dando un resultado de 1:0.552:0. Este dato se presenta como un indicativo de la correcta formación de los compuestos deseados.

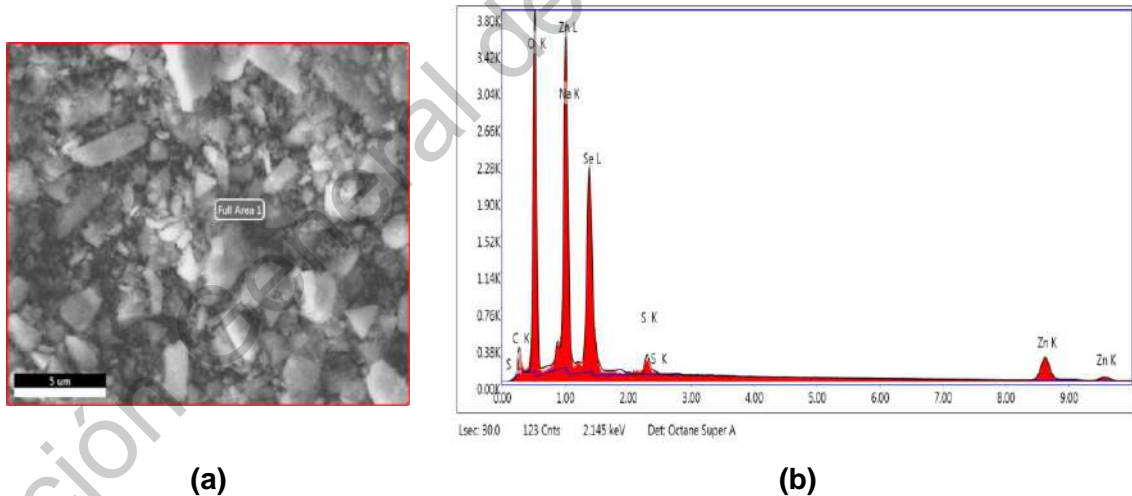


Figura 23. Análisis EDX del material J2 donde (a) es la zona de análisis y (b) es la gráfica EDX.

Tabla 4. Resultados del análisis elemental obtenido por medio de EDX del material J10.

Elemento	% Peso	% Atómico	Z	A	F
C K	10.21	21.62	1.2109	0.1621	1.0000
O K	36.95	58.70	1.1579	0.3253	1.0000
Se L	22.51	7.25	0.7960	0.6219	0.9993
S K	1.60	1.27	1.0288	0.7288	1.0034

Zn K	28.73	11.17	0.8332	1.0048	1.0572
------	-------	-------	--------	--------	--------

De igual forma podemos ver que se tiene un exceso de Zn con respecto a los elementos Se y S lo que podría significar la formación de una mayor cantidad de subproductos. Para el material denominado J10 podemos observar que ya se tiene una señal cuantificable para el Azufre. Debido a esto podemos suponer de mejor manera que se tiene un mejor crecimiento del ZnS. Haciendo el cálculo de los materiales anteriores con respecto a la generación de ZnO obtenemos un porcentaje atómico del mismo de 2.65%. Posteriormente, realizando el cálculo para la relación Zn:Se:S conseguimos que esta es de 1:0.649:0.114.

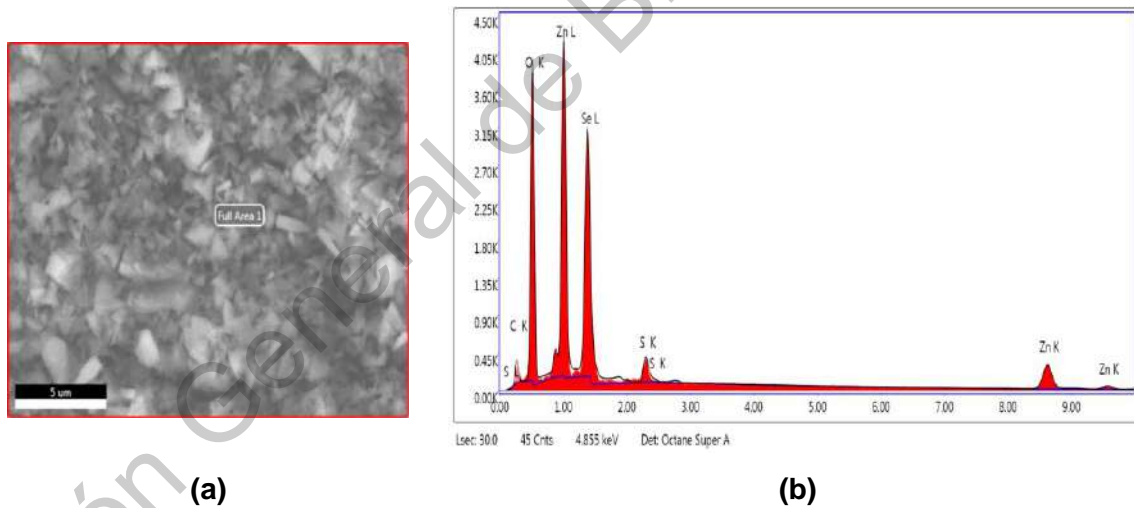


Figura 24. Análisis elemental del material M1 para la zona (a) en donde se obtuvo (b) el análisis EDX correspondiente.

Tabla 5. Análisis de la composición química para el material M1 calculado a partir del espectro EDX.

Elemento	% Peso	% Atómico	Z	A	F
C K	8.26	19.07	1.2368	0.1474	1.0000
O K	32.89	57.02	1.1830	0.3136	1.0000
Se L	27.31	9.59	0.8139	0.6217	0.9993
S K	2.11	1.83	1.0524	0.7077	1.0031
Zn K	29.42	12.48	0.8554	1.0038	1.0619

Para el material M1 podemos observar, en contraste con su contraparte de síntesis con 100% de amplitud (J2), en este podemos ya observar de mejor manera una concentración mayor de azufre. De igual utilizando la suposición utilizada con anterioridad, obtenemos un porcentaje atómico de ZnO del 1.06%. Y determinando la relación Zn:Se:S obtenemos un resultado de 1:0.768:0.147.

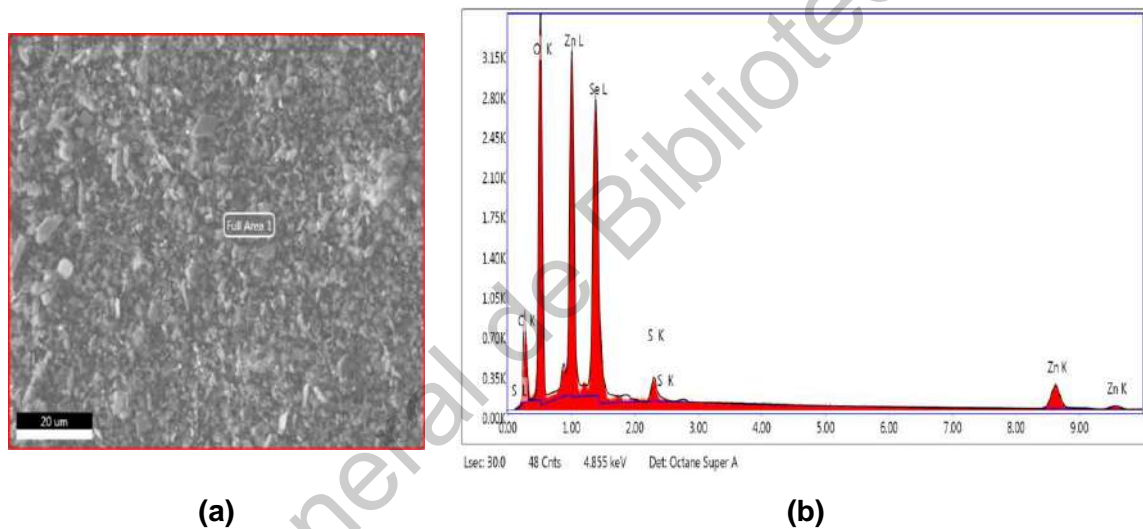


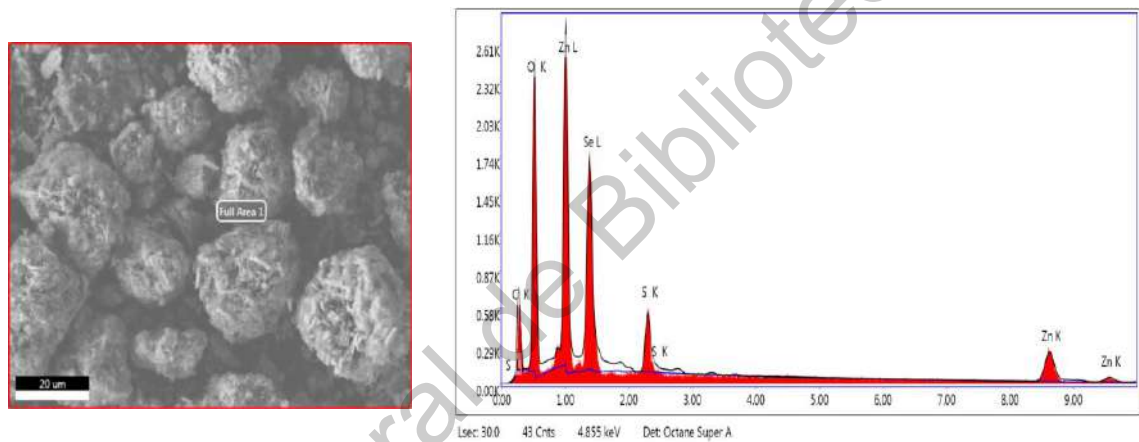
Figura 25. Análisis elemental del material M3 correspondiente a (a) el área seleccionada por SEM y (b) la gráfica EDX respectiva.

Tabla 6. Análisis elemental del material M3 obtenido a través del espectro EDX.

Elemento	% Peso	% Atómico	Z	A	F
C K	21.00	38.43	1.1747	0.1832	1.0000
O K	34.50	47.40	1.1225	0.2835	1.0000
Se L	22.08	6.15	0.7708	0.6962	0.9993
S K	1.38	0.95	0.9958	0.7612	1.0034
Zn K	21.04	7.07	0.8027	1.0059	1.0749

Para el material M3 confirmamos que se pierde cualquier tendencia de la morfología del material, no obstante, al compararlo con su equivalente de síntesis con el 100%

de amplitud, podemos observar que se tiene una mayor concentración de S en el análisis elemental. Determinando el posible porcentaje atómico de ZnO bajo la misma suposición que se ha utilizado para los materiales previos obtenemos un valor de 0.6%. Por otro lado, para la relación Zn:Se:S adquirimos un resultado de 1:0.87:0.123.



(a)

(b)

Figura 26. (a) Imagen del área de análisis seleccionada por SEM para el material M4 y (b) la gráfica EDX correspondiente.

Tabla 7. Análisis de la composición química del material M4 obtenida por EDX.

Elemento	% Peso	% Atómico	Z	A	F
C K	22.15	41.95	1.1822	0.1703	1.0000
O K	28.46	40.47	1.1298	0.2669	1.0000
Se L	16.92	4.87	0.7761	0.6406	0.9993
S K	3.88	2.75	1.0028	0.7617	1.0035
Zn K	28.60	9.95	0.8093	1.0054	1.0493

Para el material M4 podemos observar una zona en donde la morfología de microsferas conformadas por nanoestructuras puede ser apreciadas de mejor manera. Igual que en los materiales M previamente analizados, tenemos un mayor



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

porcentaje atómico de azufre. Calculando el porcentaje atómico de ZnO con la hipótesis previamente discutida, obtenemos un resultado de 2.33%. Y realizando el cálculo de la relación Zn:Se:S conseguimos un valor de 1:0.489:0.565.

8.3.4 Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de rayos X (XRD- por sus siglas en inglés) es una técnica muy versátil y poderosa para la caracterización de materiales cristalinos. Con esta técnica determinamos las propiedades estructurales del material sintetizado. Primero se realizó la identificación de las difracciones de Bragg. Con esto se pudo identificar cinco compuestos en el espectro de difracción y se nombrarán a continuación por orden de la intensidad de su difracción principal, ZnSe, ZnS, Se, ZnSeO₄, y ZnO. Las señales de difracción correspondientes a cada compuesto se identificaron en la Figura 27. Siendo para el Se: 20.298°, 22.643°, 29.451° y 51.476°; para el ZnSeO₄: 24.9886°, 41.579°, 49.588° y 64.005°; y para el ZnO: 67.4943°^[46].

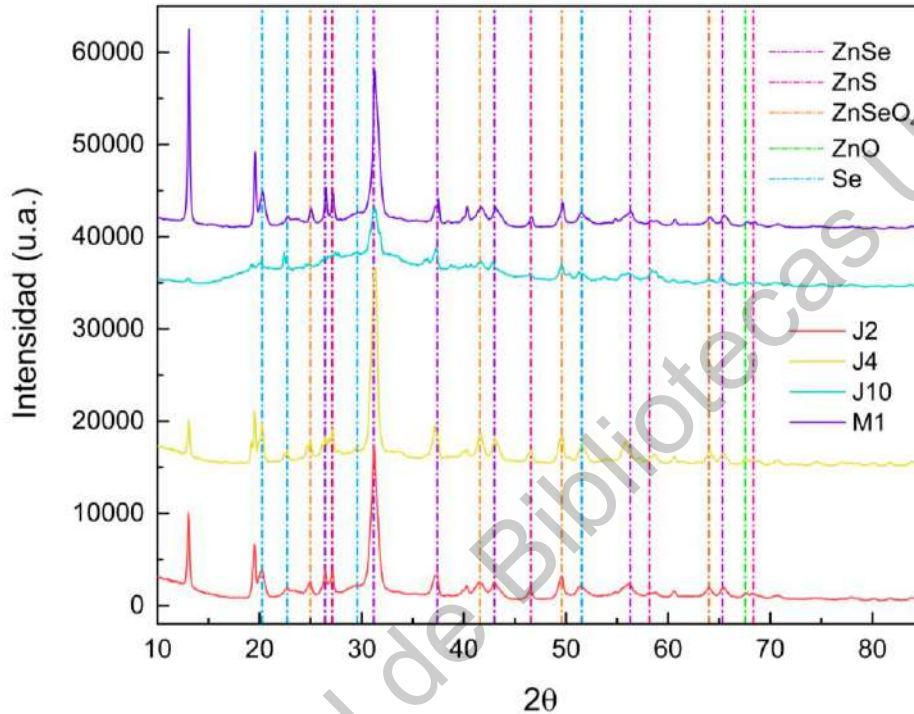


Figura 27. Difracción de rayos para los materiales sintetizados con las señales de los compuestos identificados

Debido a su baja concentración y a que nuestros componentes de mayor interés son el ZnSe y el ZnS, solo se realizó la indexación de estos, y posteriormente se determinó tanto sus parámetros de red, el estrés al que están sometidos los cristalitas de dichos compuestos y de igual forma su tamaño. Siendo las señales de difracción (Figura 28) del ZnSe: 26.416° - (111), 31.169° - (200), 37.411° - (102), 43.003° - (220), 56.289° - (222) y 65.318° - (400) ^[47] y para el ZnS: 27.117° - (111), 46.559° - (220), 58.273° - (222) y 68.34473° (400) (JCPDS 05-0566)^[48]. Las difracciones presentadas en el patrón de difracción corresponden a una estructura de Zinc blenda la cuál es una estructura cúbica centrada en las caras modificada. De igual forma podemos observar que se tiene un crecimiento preferencial en la dirección (200) del material de ZnSe.

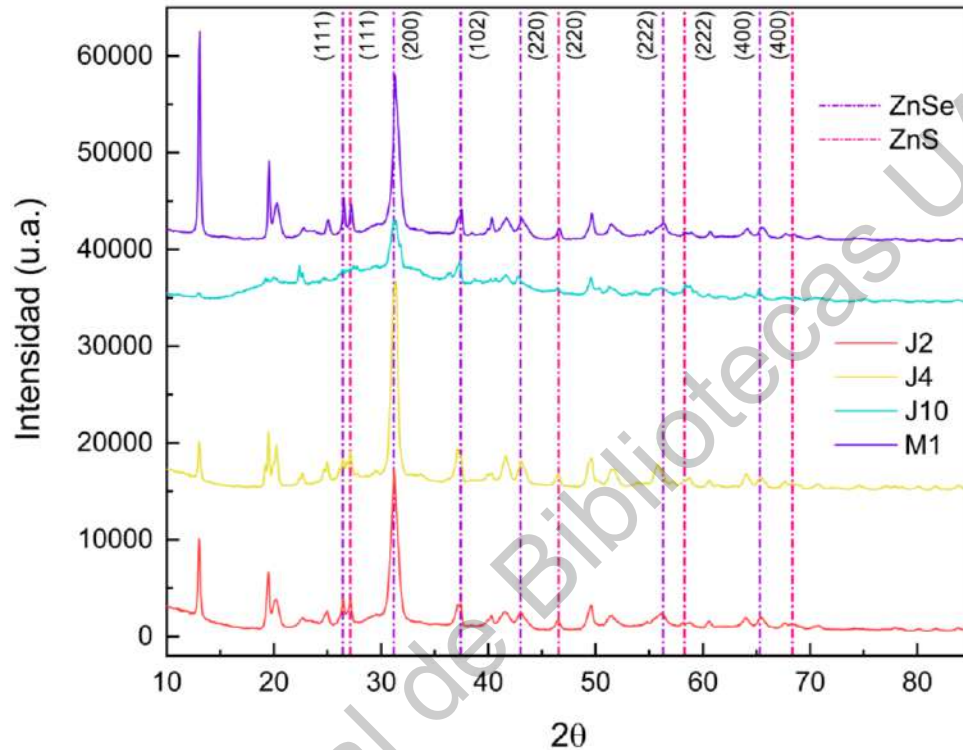


Figura 28. Difractograma de los materiales J2, J4, J10 y M1 con las difracciones de Bragg de ZnSe y ZnS indexadas.

Una vez indexados, se procedió a usar el método de Williamson- Hall^[49] (Descrito en el anexo 11.1.5.2) para determinar el tamaño de cristalito promedio y de igual forma el estrés a los que estos están sometidos y el tamaño obtenido se contrastó con aquel calculado por el método de Debye-Scherrer. Los datos obtenidos por estos métodos se muestran en la siguiente tabla:

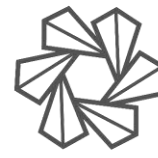


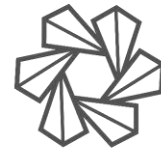
Tabla 8. Datos del tamaño de cristalito obtenidos por Williamson-Hall y Debye-Scherrer y el estrés a los que están sometidos dichos cristalitos obtenido por Williamson-Hall para los materiales J2, J4 y M1.

Material	Compuesto	Tamaño de cristalito (Debye-Scherrer)	Tamaño de cristalito (Williamson-Hall)	Estrés (Williamson - Hall)
J2	ZnSe	12.444 nm	31.158 nm	2.31 X10 ⁻³ GPa
	ZnS	22.671 nm	26.36 nm	9.1 X10 ⁻⁴ GPa
J4	ZnSe	12.395 nm	18.438 nm	7.52 X10 ⁻³ GPa
	ZnS	26.539 nm	36.778 nm	1.61 X10 ⁻³ GPa
M1	ZnSe	11.908 nm	21.53 nm	5.38 X10 ⁻³ GPa
	ZnS	32.41 266 nm	17.845 nm	2.5 X10 ³ GPa

De igual manera se calculó el parámetro de red de ambos compuestos bajo la suposición de que a pesar de ser una estructura cúbica, al buscar ambas estructuras acoplarse, el parámetro de red de cada una de ellas se vio modificado en a, b y c; por lo que se hizo el cálculo haciendo esta suposición. Los datos obtenidos se contrastaron con los teóricos ZnSe (4.06 Å^[50]) y ZnS (3.854 Å^[51]). El resultado de estos dos métodos se encuentra condensado en la siguiente tabla:

Tabla 9. Datos de los parámetros de red obtenidos de los materiales J2, J4 y M1.

Materia l	Compuest o	Parámetr o de red (a) - Å	Parámetr o de red (b) - Å	Parámetr o de red (c) - Å	Promedio del parámetr o de red - Å	Diferenci a entre teórico y promedio (%)
J2	ZnSe	4.05	4.37	4.26	4.227	+5.172
	ZnS	3.88	4.14	4.02	4.0133	+4.133
J4	ZnSe	4.05	4.35	4.25	4.217	+3.867
	ZnS	3.88	3.77	3.93	3.86	+0.156



M1	ZnSe	4.03	4.36	4.22	4.2033	+3.529
	ZnS	3.87	3.8	3.92	3.8633	+0.241

Las estructuras periódicas conformadas por dos o más materiales distintos con múltiples heterouniones son conocidas como superredes^[52]. Tal es el caso de las estructuras que estamos analizando en este trabajo las cuales están conformadas por ZnSe/ZnS. Este tipo de estructuras presentan un estrés biaxial en la interfase de heterounión debido a la discordancia entre las redes de cada uno de estos materiales. Por lo general se busca que esta discordancia sea lo menor posible, además de que ambos materiales tengan la misma estructura cristalina. Podemos realizar el cálculo de la discordancia de la red a través de la siguiente relación (8)^[53]:

$$F = \frac{[a_0(s) - a_0(f)]}{a_0(f)} \quad (8)$$

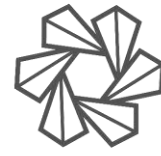
En donde $a_0(s)$ y $a_0(f)$ son los parámetros de red del sustrato (en este caso la estructura de ZnSe sobre la cual se creará el segundo material) y la película (ZnS) respectivamente.

Utilizando los datos de la Tabla 10, determinamos la discordancia de red:

$$F = \frac{[4.06 \text{ \AA} - 3.854 \text{ \AA}]}{3.854 \text{ \AA}} = 0.05345 \quad (9)$$

Ahora teniendo en cuenta este parámetro, podemos calcular dicho parámetro con los valores del parámetro de red promedio calculado para ambas estructuras, los datos de este cálculo se muestran en la siguiente tabla:

Material	Compuesto	Promedio del parámetro de red - Å	Discordancia entre parámetros de	Discordancia entre parámetros de red similares
----------	-----------	-----------------------------------	----------------------------------	--



			red promedios (%)	(%)	
Teórico	ZnSe	4.06	5.345	-	-
	ZnS	3.854		-	-
J2	ZnSe	4.227	5.055	ZnSe(a) – ZnS(c)	ZnSe(c) – ZnS(b)
	ZnS	4.0133		0.741	2.817
J4	ZnSe	4.217	8.465	ZnSe(a) – ZnS(c)	ZnSe(c) – ZnS(a)
	ZnS	3.86		2.963	8.706
M1	ZnSe	4.2033	8.088	ZnSe(a) – ZnS(c)	ZnSe(c) – ZnS(a)
	ZnS	3.8633		2.729	8.294

Con esto podemos observar que, si ajustamos los parámetros de red similares, tenemos una disminución en el porcentaje de concordancia entre ambas estructuras, con lo que se puede sugerir una correcta formación de ZnS sobre la estructura base de ZnSe y con un crecimiento pseudomórfico, sin embargo, es necesario comprobar esto a través de la espectroscopía Raman.

8.3.5 Espectroscopía Raman.

El parámetro de discordancia calculado en la sección anterior también nos permite realizar una primera suposición del estrés biaxial en la interfaz de la estructura, en donde si la capa de ZnS posee un crecimiento excesivo llegando a un determinado espesor, la unión entre el ZnSe-ZnS se relajaría, produciendo defectos en la interfaz de la estructura^[54]. De igual forma, si se tiene un crecimiento controlado del segundo material sobre el ZnSe, se puede llevar a cabo un crecimiento pseudomórfico en donde existe una coherencia en la interfaz. Esto se puede corroborar a través de la espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una herramienta muy útil para realizar el estudio de las dinámicas de la estructura cristalina en sistemas nanométricos y materiales semiconductores^[55]. La periodicidad de la red y los mecanismos de crecimiento cristalino pueden producir un doblamiento del centro de la zona de Brillouin, lo que puede producir la formación de nuevos modos fonónicos, y en el caso de que cumpla con las reglas de selección, pueden ser Raman activos. De esta forma la espectroscopía Raman es un método de caracterización en el que se puede analizar el comportamiento de los modos vibracionales de las estructuras que se están estudiando.

A continuación, se evaluó los modos vibracionales tanto de los materiales denominados J's y aquellos como M's, así como las tensiones que existen en la red.

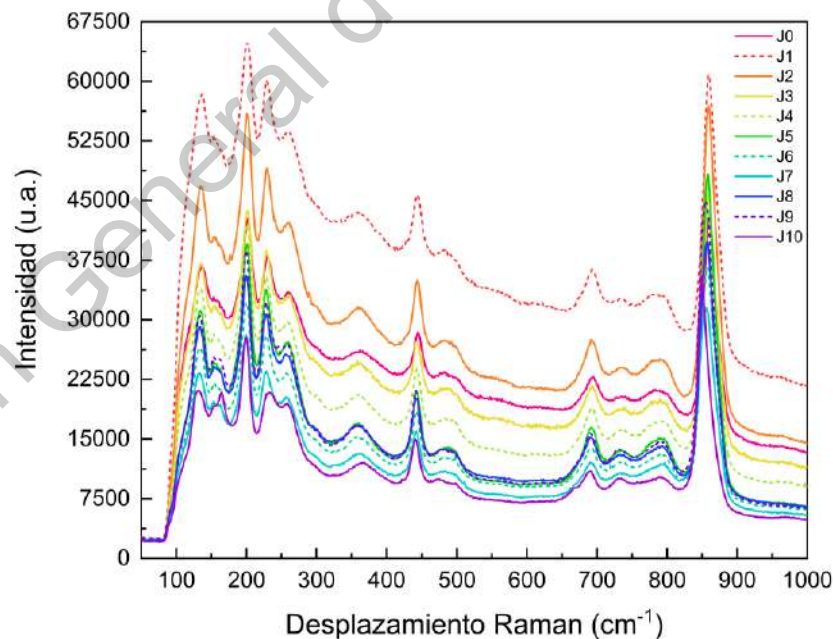


Figura 29. Espectro Raman de los materiales denominados J's.

Tomando en consideración las condiciones de síntesis de los materiales J's y a través de las señales presentadas en el espectro Raman mostradas en la Figura 29 podemos hacer la suposición de las fases cristalinas presentes, tanto del ZnSe como del ZnS. De acuerdo con los modos vibracionales que presentan, estas estructuras poseen una estructura cristalina de zinc blenda^[56]. Sin embargo, como consecuencia del confinamiento de la síntesis del material, podemos observar que también se encuentran presentes señales características de otras estructuras como lo son aquellas presentes de S_8 . De igual forma tenemos modos vibracionales que son proceso en donde se involucran más de un fonón, los cuáles se encuentran en la zona de $650-100\text{ cm}^{-1}$, siendo en algunos de ellos incluso aún mayor que los procesos de dispersión de un solo fonón, como es en el caso del material J10. Esto nos sugiere que la morfología del material promueve la interacción entre varios fonones en los que sobresalen los procesos descritos en la Figura 30:

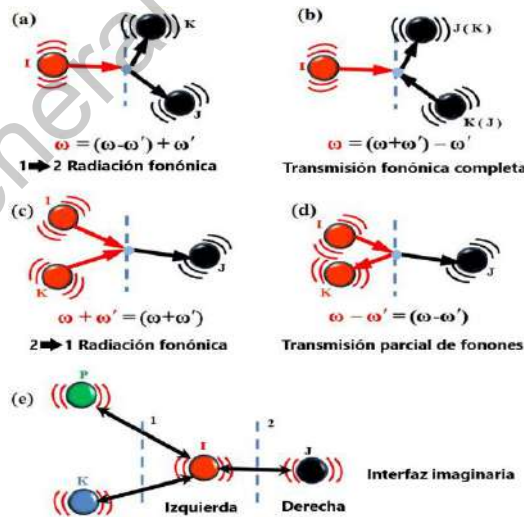


Figura 30. Esquema de cuatro tipos diferentes de procesos de dispersión de tres fonones en la interfase (a-d). En donde en (e) podemos observar la línea azul que separa las dos interfaces de dos materiales distintos, y el material rojo siendo una interfaz imaginaria. Modificada de^[57].

Esto tiene una repercusión en las propiedades térmicas del material, puesto que aquellos materiales que presentan este tipo de modos vibracionales que involucran la dispersión de 2 o más fonones poseen una conducción térmica mejorada puesto que los procesos de transporte térmicos en semiconductores están gobernados por fonones, es decir, las vibraciones en la estructura cristalina^[58]. Estos materiales típicamente dispersan los fonones a través de las fronteras e interfaces entre materiales distintos por lo que dichas interfaces pueden afectar dicho transporte térmico drásticamente^[59].

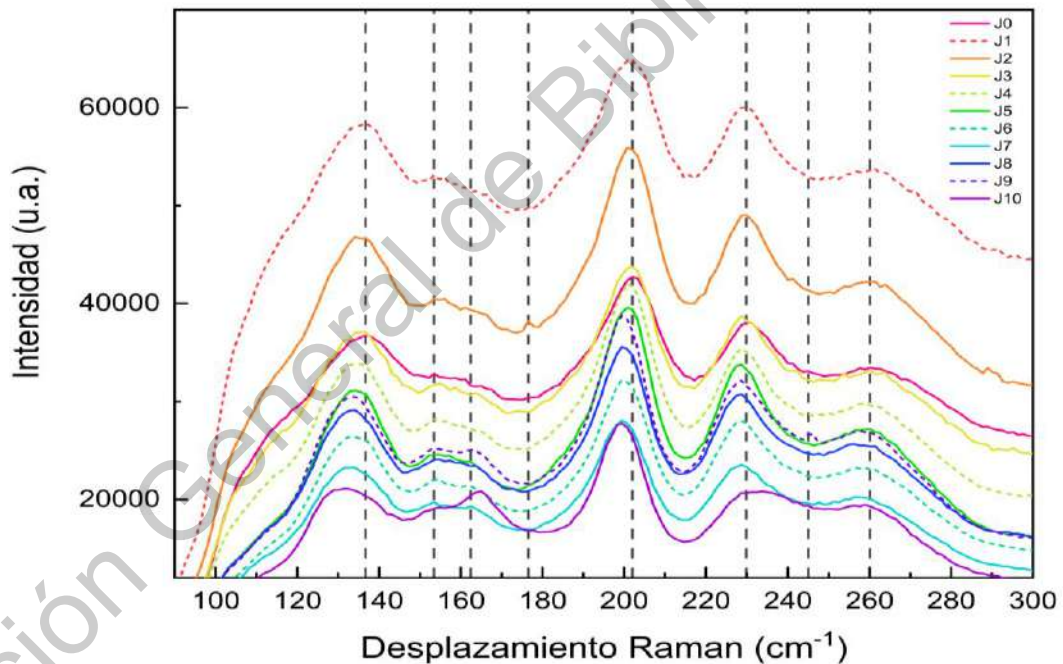


Figura 31. Espectro Raman de los materiales J's de 50-300 cm^{-1} con (A) de 50-215 cm^{-1} y (B) de 215-300 cm^{-1} . Separados de esta forma para analizar con mayor detalle las bandas Raman.

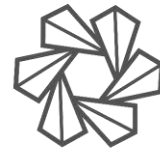
En la zona de 50-215 cm^{-1} (Figura 31) podemos observar cinco bandas predominantes, las cuáles son observadas aproximadamente en 137 cm^{-1} (ZnSe - 2TA(L), TO-TA(L)^[60]), 153 cm^{-1} (anillos S_8 ^[61]), 162 cm^{-1} (ZnSe- LO-TA(L)^[60]), 176 cm^{-1} (ZnSe - 2 TA(X)^[60]) y 202 cm^{-1} (ZnSe - TO^[62]). En esta región es importante



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

denotar el evidente cambio que poseen los modos vibracionales S_8 y $LO-TA_{ZnSe}$ en donde se puede ver la disminución en la intensidad del modo vibracional S_8 y un aumento proporcional en el modo vibracional $LO-TA_{ZnSe}$ conforme aumenta la relación agua-surfactante, esto puede significar un cambio en la morfología del material que induce el crecimiento en la dirección [111], esto basado en el hecho de que esta interacción fonónica se encuentra sobre el punto de alta simetría L, el cual se encuentra sobre este plano cristalino.

De 215 a 300 cm^{-1} () podemos observar dos bandas Raman características y un modo adicional en el material J9. Las señales se encuentran aproximadamente en 230 cm^{-1} (ZnS- TO [\[63\]](#)), 245 cm^{-1} para J9 (LO_{b1} capa buffer entre ZnSe-ZnS [\[62\]](#)) y 260 cm^{-1} (ZnSe – LO [\[62\]](#)). En esta zona podemos observar que en el material J9 existe un modo vibracional correspondiente a una interfaz buffer, esto significa que existe una sección entre el ZnSe y el ZnS en donde una capa delgada tiene una composición de ZnSeS en donde algunos átomos de azufre se introducen en la red de ZnSe. Esto podría mejorar la transmisión de energía a través de las dos fases que se encuentran en este tipo de superredes.

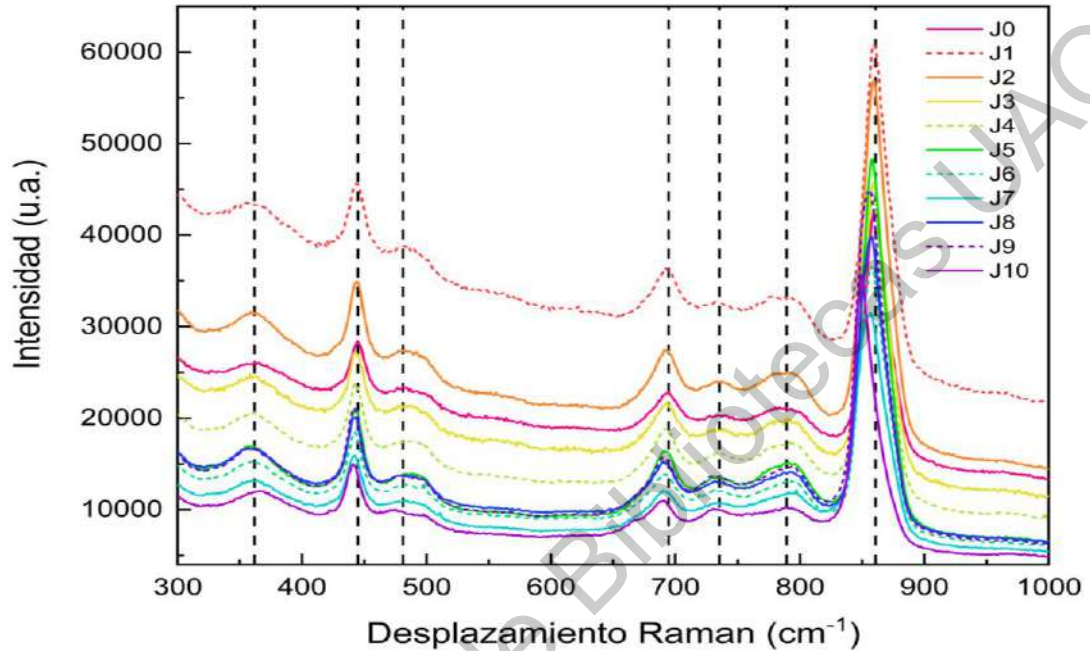
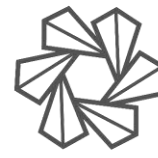


Figura 32. Espectro Raman de los materiales J's de 300-1000 cm^{-1} .

En el rango de 300-600 cm^{-1} (afsd) encontramos tres bandas Raman aproximadamente en 362 cm^{-1} (ZnS – LO [63]), 445 cm^{-1} (ZnS – LO+LA [64]) y 481 cm^{-1} (anillos S_8 [61]). Entre los 600-1000 cm^{-1} (Figura 32), se tienen 4 señales en 692 cm^{-1} (ZnS – 2LO), 735 cm^{-1} (ZnS – 2LO+TO [65]), 789 cm^{-1} (ZnS – 3LO [66]) y 861 cm^{-1} (ZnSe – 2LO+LO [67]). En estas zonas podemos ver los procesos de segundo y tercer orden. Esto quiere decir que son procesos que involucran más de un fonón. Estos tienen una intensidad considerable con respecto a las señales principales de los modos de primer orden correspondientes, es decir los longitudinales ópticos tanto del ZnSe como el de ZnS.

Una vez que realizamos la identificación de las bandas Raman que presentan estos materiales, podemos determinar qué tipo de fuerzas están interactuando en nuestro material y la interacción que presenta el ZnSe con el ZnS. En este tipo de estructuras



(superredes) podemos determinar el estrés biaxial en el plano (001) a través de los modos vibracionales ópticos (10).

$$\Delta\Omega^{LO} = \frac{[pS_{12} + q(S_{11} + S_{12})]}{\omega_0^{LO}} X \quad (10)$$

Donde S_{11} y S_{12} son las constantes de cumplimiento elástico, los parámetros p y q son estimados obtenidos bajo condiciones de estrés del material en bulto, ω_0 es la frecuencia de los modos vibracionales del material en bulto bajo estrés biaxial y X es el estrés aplicado^[68].

Tabla 10. Parámetros utilizados para el ZnSe y el ZnS para el cálculo del estrés biaxial.

	ZnSe	ZnS
a (Å)	4.06	3.854
Modo LO (cm ⁻¹)	252	349
S_{11} (10 ⁻¹² dyn ⁻¹ cm ²)	2.11	1.89
S_{12} (10 ⁻¹² dyn ⁻¹ cm ²)	-0.78	-0.72
p (10 ²⁸ s ⁻¹)	-0.41	-0.39
q (10 ²⁸ s ⁻¹)	-0.59	-0.99

Utilizando los valores presentados en la Tabla 10, podemos realizar una relación entre el estrés que se ejerce como consecuencia de la discordancia entre las redes cristalinas. Obteniendo las siguientes relaciones:

$$\Delta\Omega_{ZnSe}^{LO} = -549.17 X \quad (11)$$

$$\Delta\Omega_{ZnS}^{LO} = -733.07 X \quad (12)$$

Utilizando estas relaciones y los desplazamientos de las bandas Raman con respecto a los modos sin perturbación mostradas en la Tabla 10, obtenemos los siguientes resultados del estrés (Tabla 11).

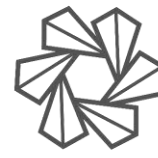


Tabla 11. Desviación del modo vibracional LO del ZnSe y el ZnS en los materiales denominados J's y el estrés biaxial determinado.

Desviación en las bandas Raman (cm ⁻¹)											
Material	J0	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9	J10
LO-ZnSe (11)	8.14	9.39	9.39	8.14	6.88	8.14	8.14	8.14	9.39	8.14	6.88
LO-ZnS (12)	13.04	9.35	11.81	9.35	9.35	11.81	9.35	14.27	6.89	6.89	17.96
Estrés sobre la red cristalina (mPa)											
Material	J0	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9	J10
LO-ZnSe (11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.482	1.710	1.710	1.482	1.253	1.482	1.482	1.482	1.710	1.482	1.253
LO-ZnS (12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.779	1.276	1.611	1.276	1.276	1.611	1.276	1.947	0.940	0.940	2.449

A través el estrés biaxial obtenido a través de los modos vibracionales longitudinales ópticos de ambas estructuras que conforman la superred (condensados en la Tabla 11) podemos observar que ambos sufren de un estrés compresivo^[69]. A diferencia de las películas que son formadas por medio de crecimiento epitaxial, las estructuras que formamos por el método de micela invertida poseen un mayor grado de libertad durante su crecimiento. Los datos del estrés en la interfaz nos sugieren que a pesar de la diferencia entre los parámetros de red de ambos materiales señalados en la *Tabla 1*, durante el crecimiento del segundo material (ZnS) existe un acomodo de los átomos de azufre sinérgico con respecto de los átomos de la estructura de ZnSe sobre los que se forma la capa de ZnS. Es decir, que en lugar de que exista una relajación de la estructura de ZnS en la interfaz con el ZnSe, la estructura es forzada mediante un estrés residual en la formación del material a acoplarse al parámetro de red mayor del ZnSe.

Esto tiene soporte sobre el gran parecido que tienen los datos del estrés biaxial al que estos dos materiales están sometidos, los cuáles son similares en magnitud y en signo (el cuál expresa que es un estrés compresivo). Esto podría indicar que se tiene un crecimiento pseudomórfico del ZnS sobre el ZnSe y que posiblemente se tenga una buena coherencia entre el ZnS y el ZnSe. La diferencia entre las magnitudes puede ser consecuencia de la modificación de la estructura formada debido al estrés al que están sometidas, resultando en una ligera curvatura en la morfología como se observa en la Figura 33.

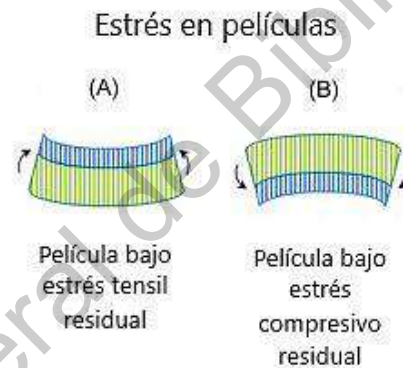


Figura 33. Estrés en películas (A) Estrés tensil y (B) Estrés compresivo. Modificado de [70].

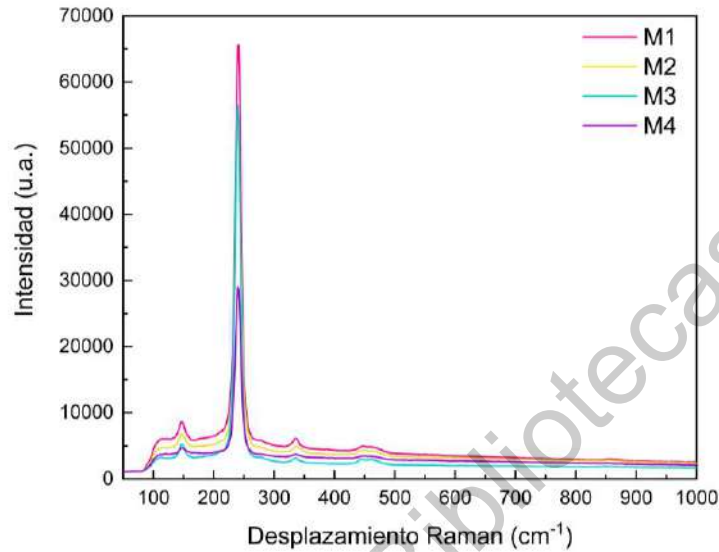


Figura 34. Espectro Raman de los materiales denominados M's.

En los espectros Raman de los materiales M's (Figura 34) podemos observar un cambio por completo en el espectro, dado que la mayoría de los modos vibracionales que se presentaron en las estructuras designadas como J's. Esto será explicado posteriormente. De acuerdo con los modos vibracionales presentados, podemos suponer de igual manera la presencia de la estructura cristalina de zinc blenda para ambos materiales. En este grupo de síntesis, no existen vibraciones de tercer orden que presenten una intensidad mayor que los modos de dispersión de primer orden.

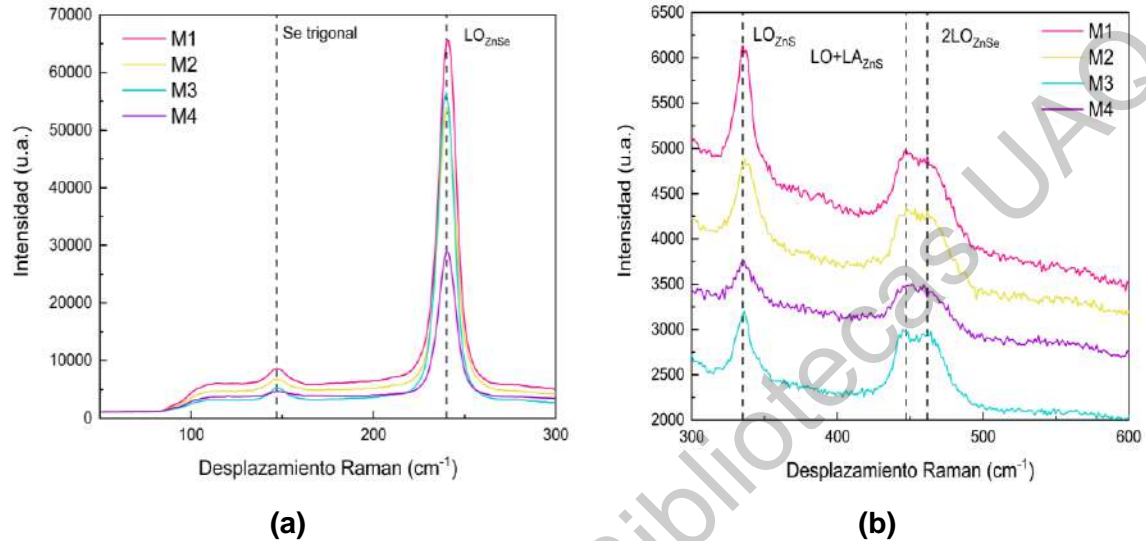


Figura 35. Espectro Raman de los materiales M's 50-600 cm^{-1} . Donde (a) es el espectro de 50-300 cm^{-1} y (b) es el de 300-600 cm^{-1} .

En la primera zona del espectro Raman (50-600 cm^{-1}) (Figura 35) podemos observar el primer modo vibracional diferente con respecto a los espectros anteriores, aproximadamente en 147 cm^{-1} (Selenio trigonal [63]). Este modo es el responsable de la coloración que obtienen estos materiales, así como de la pobre formación de ZnS sobre la estructura preexistente de ZnSe (reflejada en la intensidad de los modos vibracionales de ZnS), impidiendo su formación de manera homogénea en la superficie del ZnSe. Sin embargo, en las zonas en donde el compuesto de Se no se forma, el ZnS se acopla con la estructura de ZnSe. También podemos observar

el modo vibracional principal de este material el cuál se encuentra alrededor de 240 cm^{-1} (ZnSe – LO^[63]) el cuál confirma la correcta obtención del ZnSe.

La formación de ZnS sobre las zonas a pesar de la generación del compuesto de selenio trigonal, se observa a través de los modos vibracionales de ZnS que se presentan en la zona de $300\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Figura 35) cerca de 335 cm^{-1} (ZnS – LO^[63]) y 446 cm^{-1} (ZnS – LO+LA^[60]). De igual manera podemos observar una vibración de segundo orden aproximadamente en 464 cm^{-1} (ZnSe – 2LO^[65]).

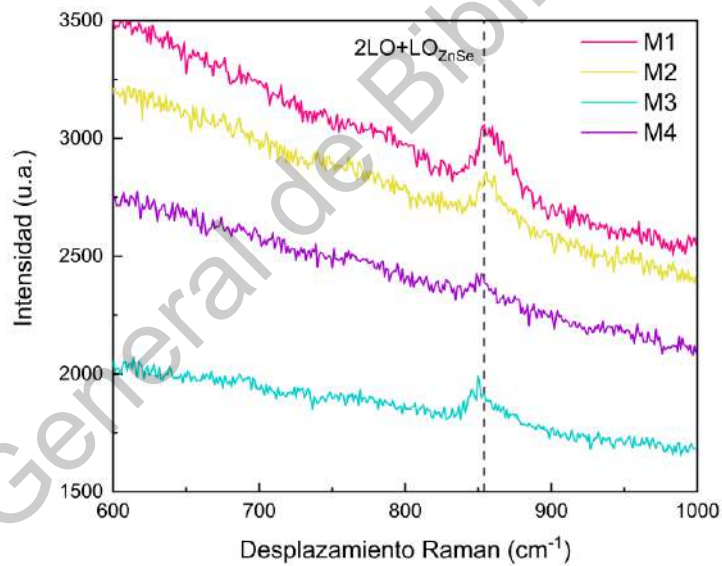
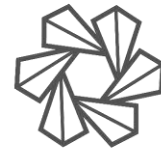


Figura 36. Espectro Raman de los materiales denominados M's de $600\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$.

En esta sección del espectro Raman (Figura 36**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) solo podemos observar un modo vibracional de tercer orden aproximadamente en 854 cm^{-1} (ZnSe – 2LO+LO^[67]). Sin embargo, este modo no es tan intenso como el de las previas estructuras.



De igual manera que con los materiales anteriores, por medio de los modos longitudinales ópticos de ambos materiales (ZnSe-ZnS) realizamos el cálculo del estrés biaxial en la interfaz. Y se presentan los resultados en la Tabla 12.

Tabla 12. Desviación del modo vibracional LO del ZnSe y el ZnS en los materiales denominados M's y el estrés biaxial determinado.

Desviación en las bandas Raman (cm^{-1}).				
Modo/Material	M1	M2	M3	M4
LO-ZnSe	-12.008	-12.008	-12.008	-12.008
LO-ZnS	-14.081	-12.845	-12.845	-12.845
Estrés sobre la red cristalina (mPa).				
Modo/Material	M1	M2	M3	M4
LO-ZnSe	2.18657246	2.18657246	2.18657246	2.18657246
LO-ZnS	1.92082611	1.75222012	1.75222012	1.75222012

Los resultados obtenidos del estrés biaxial, podemos observar una coherencia entre el estrés al que están sometidas ambas estructuras. Estos datos son los esperados originalmente en la formación de la superred. Esto es porque la red presenta un estrés tensil sobre ambas estructuras. Este estrés es consecuencia directa de la discordancia entre los parámetros de red de ambas estructuras. Siendo aquel del ZnS menor que el ZnSe, este trata de acoplarse al parámetro de red mayor, creando un estrés sobre ambos materiales y expandiendo relativamente la red de ZnS.

Esto es apreciable puesto que los valores del estrés son parecidos y poseen el mismo signo (que indica un esfuerzo tensil sobre ambos materiales) y no contrarios; Lo cual indicaría un sobrecrecimiento de las capas de ZnS, llevando a la relajación del sistema a través de defectos en la interfaz, lo cual tendría como consecuencia un estrés contrario en las estructuras (de tensión en la estructura de ZnSe y de



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

compresión en el ZnS^[71]). La diferencia puede ser consecuencia de la formación de selenio trigonal sobre la superficie del ZnSe.

Dirección General de Bibliotecas UAQ



8.4 EVALUACIÓN DEL FOTOÁNODO.

8.4.1 Espectroscopía Uv-vis.

Tabla 13. λ_{\max} de las señales de absorción para los materiales J's.

Material	Absorción principal (nm)	Absorción secundaria (nm)
J0	318	392
J1	316	410
J2	316	410
J3	322	358
J4	318	374
J5	316	398
J6	318	416
J7	316	406
J8	318	412
J9	316	404
J10	320	338

Una vez realizada la deposición del material se analizó el espectro de absorción Uv-vis de la película formada a través de espectroscopía Uv-vis. En los espectros de ambos materiales (J's y M's) podemos observar tres fenómenos (Figura 37). Estos fenómenos son dos absorciones aproximadamente en 320nm y 400nm y una emisión aproximadamente en los 520nm denotada por una absorción negativa. Todas las señales fueron validadas a través de espectroscopía derivativa en donde se utiliza la primera derivada para conocer la tasa de cambio en la absorbancia con respecto a la longitud de onda para determinar el valor de la longitud de onda máximo a través de la

intersección con el cero entre las bandas características formadas durante el análisis^[72]. En la señal de emisión, existe un cambio en la tasa de absorbancia, sin embargo, este cambio es casi imperceptible por lo que es necesario comprobar con otras técnicas esta emisión y obtener información adicional de la naturaleza de dicho fenómeno.

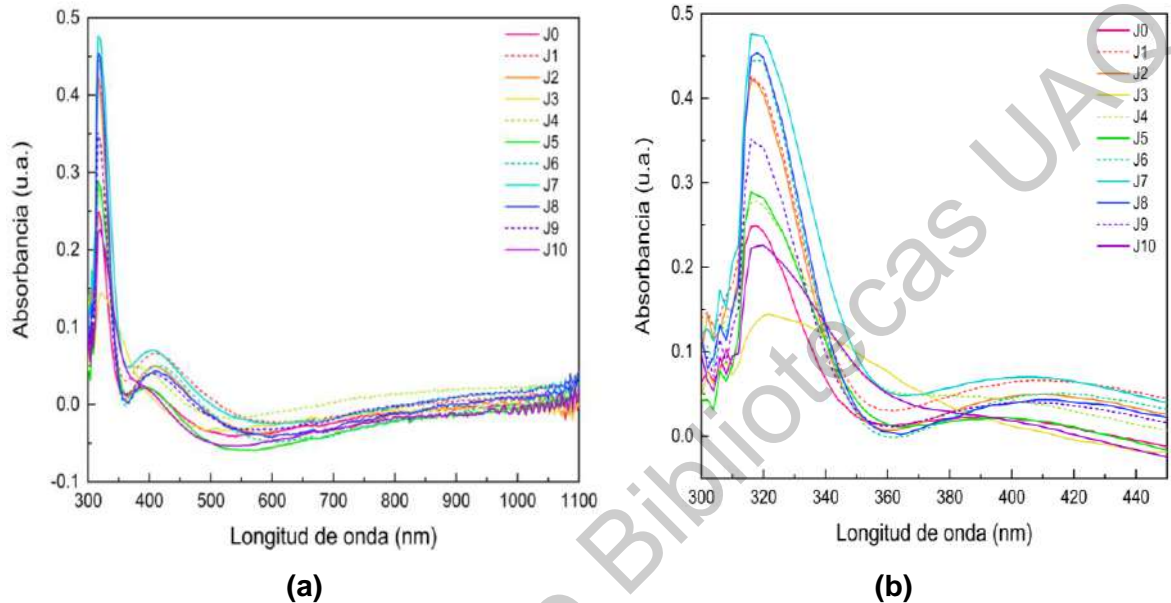


Figura 37. Espectro de absorción Uv-vis de los materiales J's siendo (a) el espectro completo de absorción y (b) el espectro de absorción de las señales de absorción.

Analizando los datos condensados en la Tabla 13. Podemos observar que no existe una gran variación en la primera señal de absorción la cual es la señal de absorción principal en los espectros y es consecuencia de la transición energética intrínseca del material de la banda de conducción a la banda de valencia y se encuentra en la región del ultravioleta la variación de dicha señal está regida principalmente por la heterounión producida entre ambas estructuras^[73]. Por lo que dicha variación puede ser debido a estados de trampa superficiales, enlaces libres, o impedimentos en la formación de la heterounión^[74]. También es importante notar que la estructura con una mayor absorción fue aquella denominada J7. Y no existe una linealidad en la intensidad de absorción de los compuestos conforme se aumenta la relación agua-surfactante.

La segunda señal de absorción se encuentra dentro de la región del espectro visible y existe una gran variación entre material y material, pero esta está regida tanto por



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

la heterounión como por otros fenómenos^[75]. Esto se debe a la naturaleza de esta transición energética. Esta segunda absorción puede verse modificada principalmente por dos fenómenos: (1) la transición electrónica para la formación de un par hueco-electrón atrapados en los defectos superficiales o (2) la transición para la generación de un par hueco electrón en trampas profundas o poco profundas (dependiendo de la cercanía de esta transición con los bordes de las bandas energéticas^[76]). Por lo tanto, la variación entre estos modos son consecuencia tanto de los defectos que existen en la red como del espesor del recubrimiento de ZnS sobre el material de ZnSe. También dicha variación puede ser consecuencia de la formación y desaparición de las subestructuras detectadas en la espectroscopía Raman como aquellas de S_8 , y del cambio en la morfología del material.

Es necesario remarcar el hecho de que ambas absorciones no coinciden con las de los materiales de manera individual (270 nm para el ZnS^[77] y 360 nm para el ZnSe^[78]), esto quiere decir que se llevó a cabo la correcta formación de la heterounión entre ambos materiales, lo cual es concordante con los datos obtenidos en la espectroscopía Raman.

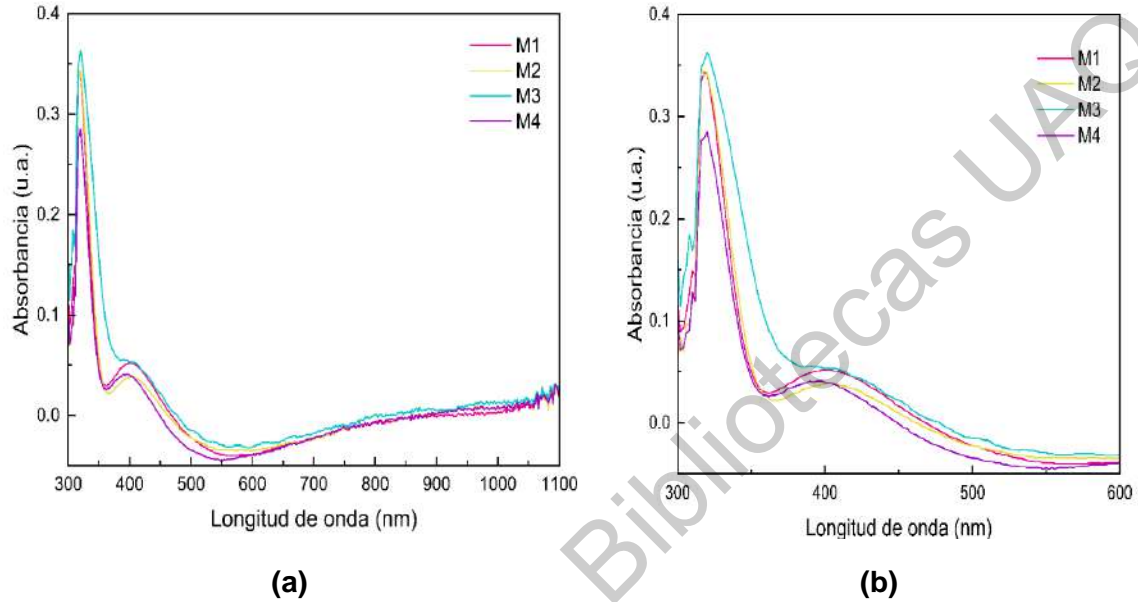


Figura 38. Espectroscopía de absorción Uv-vis de los materiales M's donde (a) es el espectro total y (b) es el espectro en donde se observan las dos absorciones del material.

Tabla 14. λ_{max} de las señales de absorción para los materiales M's.

Material	Absorción principal (nm)	Absorción secundaria (nm)
M1	318	402
M2	316	404
M3	320	408
M4	320	396

De igual forma que en los materiales anteriores, la señal de la absorción principal (Tabla 14) no sufre una gran variación entre materiales. Pudiendo ser esta variación en parte por la formación de selenio trigonal en la superficie de ZnSe lo que dificulta la formación de la heterounión con el ZnS. De igual forma podemos notar que el material con una mejor absorción es el M3.

A diferencia de los materiales J's, la absorción secundaria de los materiales M's (Figura 38) tiene poca variación entre ellos. Esta segunda absorción se encuentra dentro del espectro visible. De igual manera podemos observar que no existe una



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

absorción como consecuencia del selenio que se encuentra en el compuesto formado. Esto podría ser por la concentración de este no es muy alta en la estructura, sin embargo, puede ser la razón de la variación en las señales de absorción.

8.4.2 Pruebas electroquímicas.

8.4.2.1 Cronoamperometría.

A través de cronoamperometría se analizó la fotorespuesta de los electrodos fabricados. Esta prueba se realizó en el potencial de circuito abierto (OCP) esto con el fin de eliminar cualquier aportación que no corresponda a la corriente generada por el acarreamiento de cargas producidas a través de la excitación del material (formación del par electrón-hueco) [79]. Se normalizó las corrientes producidas con respecto al área del electrodo de trabajo (1 cm^2). Analizaremos la respuesta generada por los electrodos a una longitud de onda de excitación de 365 nm (Radiación UV) tanto de los materiales J's como de los materiales M's en ciclos de iluminación de 1 min durante 16 min con estabilización del electrodo previo a la prueba durante 15 min. También posteriormente se realizó una aproximación de la vida útil del portador de carga a través de la introducción de un parámetro normalizado D [80].

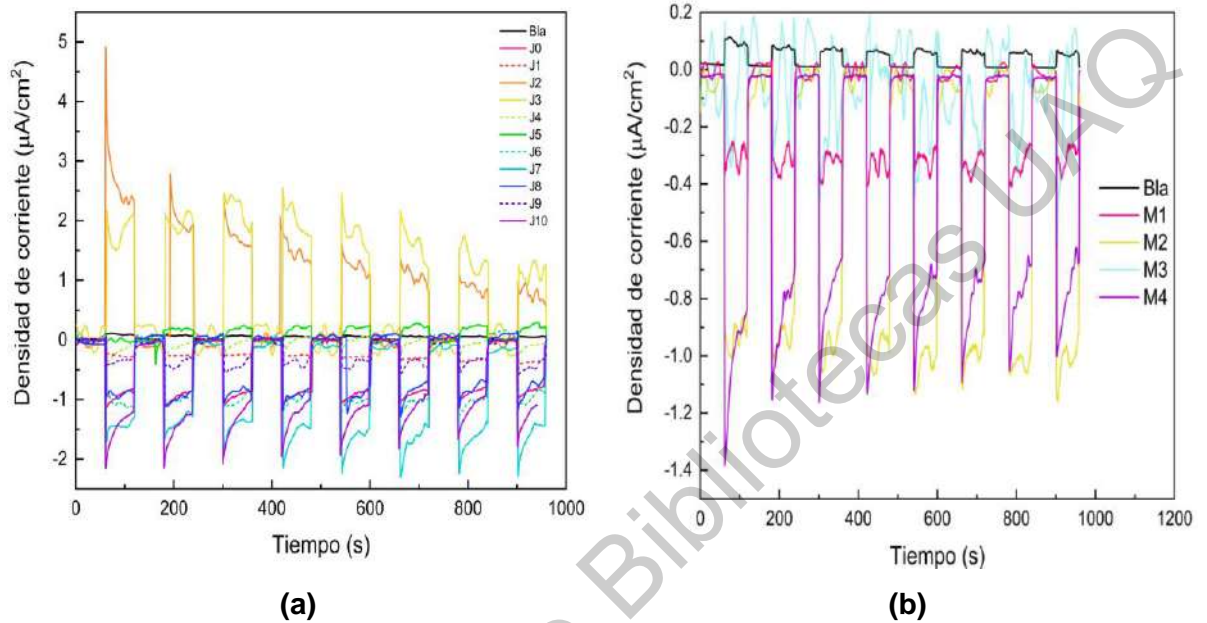


Figura 39. Cronoamperometría de las películas formadas bajo ciclos con tiempo de iluminación de 1 min durante 15 min. Se muestran los cronoamperogramas de los electrodos (a) de los materiales J's y (b) el de los materiales M's.

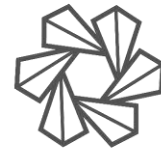
En los materiales denominados J's (Figura 39 (a)) podemos observar 3 comportamientos diferentes, 2 en donde el material genera una corriente anódica y otro en donde el material genera una corriente catódica. La mayoría de los materiales en esta sección producen una corriente catódica (J0, J1, J4, J6, J7, J8, J9 y J10) lo que significa que estos materiales poseen un transporte de los huecos fotogenerados hacia el electrodo y de su contraparte de electrones hacia el seno de la solución; por lo que los materiales que generan una corriente anódica (J2, J3 y J5) realizan el proceso inverso movilizandolos fotoelectrones hacia el electrodo y recombinando los huecos con el electrolito^[81]. Esto significa que los materiales que generan una corriente catódica demuestran un comportamiento de un semiconductor tipo p, mientras que aquellos que generan una corriente anódica se comportan como un semiconductor tipo n^[82]. Siendo aquellos con una mayor



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

fotocorriente neta producida son los materiales J2 (corriente anódica) y J7 (corriente catódica), usando los valores promedio de todos los ciclos (inset Figura 40).

Mientras que en los materiales M's (Figura 39 (b)) solo tenemos un tipo de comportamiento. Estos materiales solo poseen corrientes catódicas, lo que significa que este material presenta un transporte de huecos fotogenerados por lo que a estos materiales se les atribuye un comportamiento como los semiconductores tipo p. Y el material con una mayor fotocorriente producida es el M2 (inset Figura 40).

Los picos en la fotocorriente están asociados a la acumulación de huecos (si la corriente es positiva) y electrones si la corriente es negativa en el espacio de la capa de carga del electrodo bajo iluminación. Otro fenómeno que se puede observar (en algunos materiales como en el J5 y J6) es la transición negativa presente en los materiales con corriente anódica posterior a la iluminación y es consecuencia de la recombinación de los electrones de capas más internas hacia el fotoánodo.

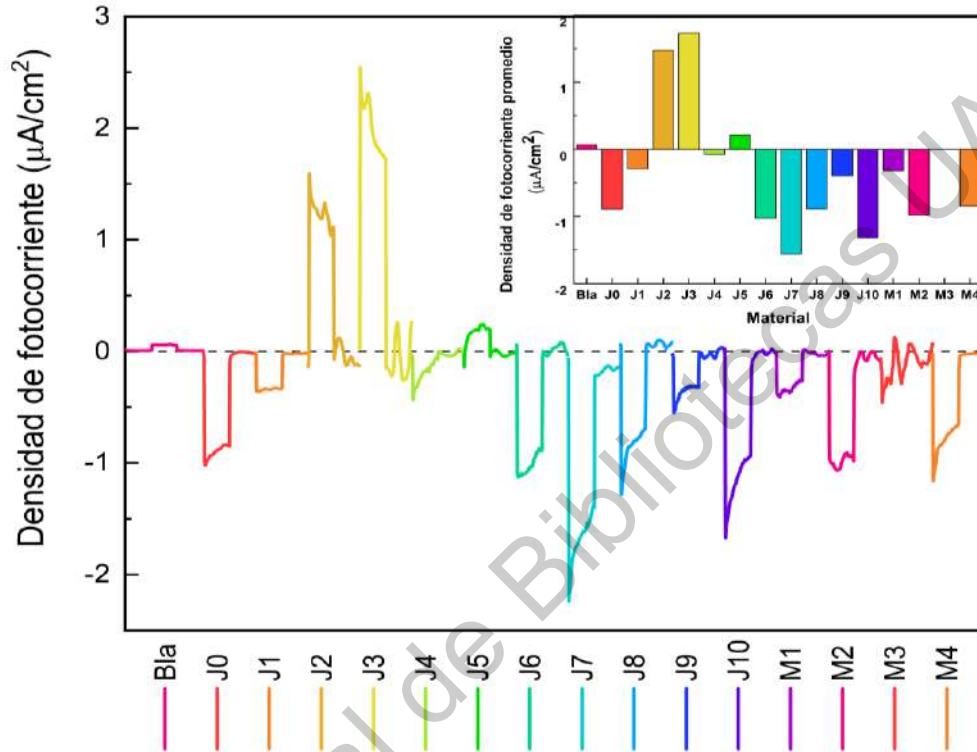


Figura 40. Ciclo promedio de cada uno de los materiales analizados extraídos de sus corridas experimentales correspondientes. Inset: Fotocorriente promedio de los materiales durante los ciclos con iluminación.

En la Figura 40 podemos observar con mayor detalle, los ciclos de fotocorriente bajo iluminación de cada uno de los materiales y los fenómenos descritos anteriormente. También podemos observar que la densidad de fotocorriente media del ciclo promedio de los materiales es aproximadamente concordante con la fotocorriente promedio de todos los ciclos realizados.

La vida útil del acarreador fue evaluada cuantitativamente (13) de la fotocorriente de transición medida al introducir un parámetro normalizado D ^[83].

$$e^{-t/\tau} = D = \frac{i_{ph} - i_{st}}{i_0 - i_{st}} \quad (13)$$



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Donde i_{ph} , i_{st} e i_0 son as fotocorrientes dependientes del tiempo, de estado estable o final e inicial respectivamente. La constante del tiempo de transición (τ) es determinada de la gráfica del $\ln D$ vs. t deducido de las curvas de transición^[84]. El valor de τ , que refleja el comportamiento general de la recombinación de carga y el tiempo de vida de los acarreadores, está definido en el tiempo en el que el $\ln D = -1$ en las gráficas normalizadas, p.e. en la Figura 41 podemos observar el procedimiento utilizado para la determinación^[85].

Dirección General de Bibliotecas UNQ

Tabla 15. Valores del tiempo de vida de los acarreadores de los materiales sintetizados.

Material	τ	Material	τ
J0	18.988	M1	5.9325
J1	9.859	M2	15.141
J2	5.182	M4	22.802
J3	8.214		
J4	14.742		
J5	9.412		
J6	16.562		
J7	14.742		
J8	13.864		
J9	12.619		
J10	22.7223		

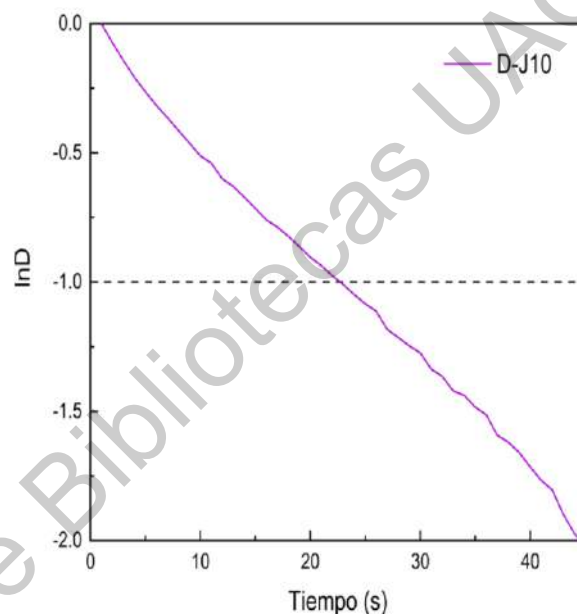


Figura 41. Ejemplo de la gráfica normalizada para la determinación del tiempo de vida útil del acarreador del material J10.

Los valores obtenidos de τ son condensadas en la **Tabla 15** anterior. Estos tiempos de vida de los acarreadores, es consecuencia de la formación de la heterounión entre el ZnSe y el ZnS. Esta heterounión entre las estructuras cristalinas reduce la velocidad de recombinación superficial lo que aumenta el tiempo de vida de los acarreadores minoritarios. Estos dos parámetros son extremadamente sensibles a la superficie y estados interfaciales^[86]. Estos tiempos altos de vida de los acarreadores, permite una buena movilidad de carga a través de los componentes del sistema y de igual forma nos indica que estos materiales podrían ser aplicados como fotocatalizadores.

8.4.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.

Esta técnica espectroscópica nos permite diagnosticar las limitaciones en el rendimiento de sistemas electroquímicos. Existen tres fuentes fundamentales de

pérdidas de voltaje en las celdas electroquímicas: pérdidas cinéticas (activación de la transferencia de cargas), pérdidas óhmicas (transporte de iones y electrones) y pérdidas por transferencia de masas^[87]. En este caso nos centraremos en las pérdidas óhmicas y cinéticas^[88]. Estas dos pérdidas están determinadas por la zona de alta frecuencia, estas se muestran en la Figura 42 y los datos aproximados de la resistencia óhmica, la resistencia, las pérdidas por la activación del ánodo y el cátodo y la capacitancia de la doble capa del ánodo y el cátodo. Es necesario remarcar el hecho de que se realizó una aproximación con respecto a la forma de los espectros (Figura 42) y es necesario realizar un ajuste del espectro total obtenido a un modelo compuesto de diversos componentes electrónicos que simule no solo propiedades del sistema electroquímico, de igual manera su funcionamiento y formule un espectro simulado que se acople en su totalidad al obtenido experimentalmente^[89].

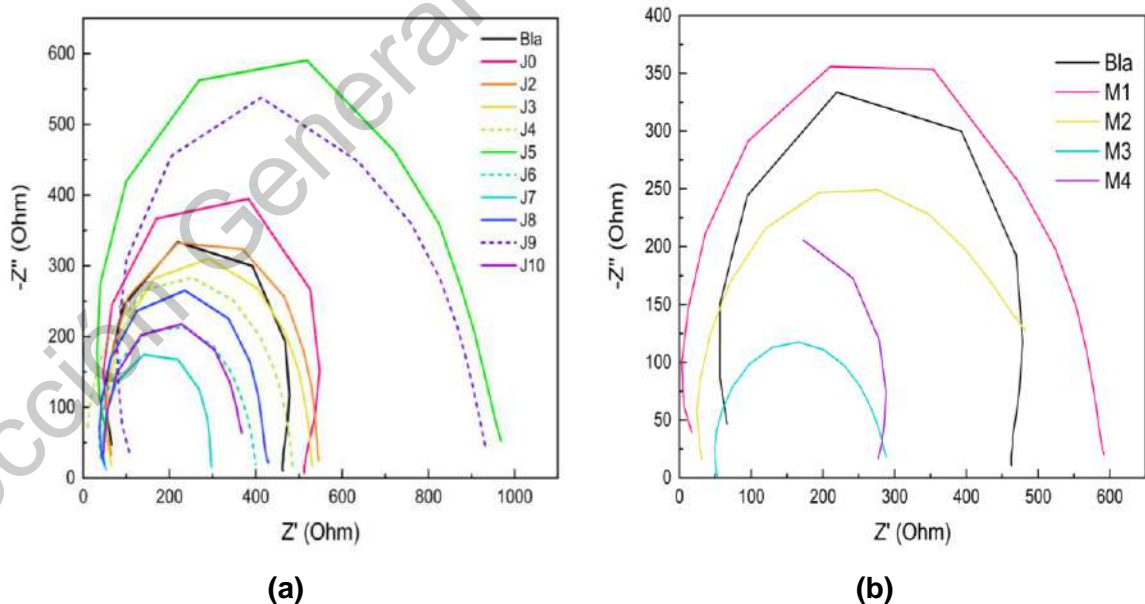


Figura 42. Espectroscopía de impedancia de los ánodos fabricados: (a) Espectro de los fotoánodos con materiales J's depositados y (b) fotoánodos con materiales M's depositados.

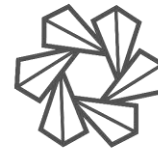
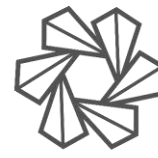


Tabla 16. Datos de resistencia y capacitancia recuperados a través de espectroscopía de impedancia de los fotoánodos fabricados.

Material	R_{Ω} (ohm)	R_{ct} (ohm)	C_{dl} (nF)	Material	R_{Ω} (ohm)	R_{ct} (ohm)	C_{dl} (nF)
Blanco	55.966	421.82	8.608	J7	46.199	253.653	19.758
J0	46.58	500.91	7.248	J8	37.71	389.27	17.773
J1	N/A	N/A	N/A	J9	78.054	856.824	11.146
J2	53.716	491.616	14.073	J10	47.265	320.855	21.562
J3	55.517	474.797	20.114	M1	3.4269	592.1	11.752
J4	10.147	475.107	20.101	M2	24.3	481.99	28.802
J5	32.014	936.594	10.196	M3	49.397	291.974	54.344
J6	36.878	363.498	26.273	M4	N/A	N/A	N/A

La resistencia óhmica R_{Ω} total (Tabla 16), es expresada como la suma de las contribuciones de la resistencia del contacto, la resistencia óhmica del material y la resistencia óhmica de varios de los componentes de la celda. La resistencia óhmica en el sistema evaluado consiste en la resistencia del contacto, la del material fotoactivo depositado, de la interfase, del contraelectrodo y del electrolito. La resistencia óhmica total está definida por el intercepto en la zona de alta frecuencia con el eje de la resistencia real^[90].

Con respecto a esta resistencia podemos observar que en algunos casos esta disminuye, lo cual parecería ser incongruente, sin embargo, existen varios mecanismos por los cuales dicha resistencia óhmica puede ser reducida: (1) un incremento en la conductividad protónica, (2) una mejora en la interconexión entre los diferentes componentes y (3) uso de electrodos y colectores de corriente con mejor conductividad eléctrica^[91]. Como consecuencia del montaje experimental, la única opción y la que parece más viable de acuerdo con los datos obtenidos en la cronoamperometría es un incremento en la conductividad protónica del material.



Como establecimos con anterioridad el transporte de carga está regido por una corriente catódica en donde se lleva a cabo un transporte de huecos fotogenerados desde el material fotoabsorbente (ZnSe-ZnS) hacia el colector ITO. De igual forma en aquellos materiales en donde existe una corriente anódica, no existe una gran variación en la resistencia óhmica con respecto al blanco y las ligeras reducciones pueden ser debidas al mismo proceso. Esto es debido a que a pesar de que la fotocorriente neta está regida principalmente por la transferencia de electrones fotogenerados, también puede existir una contribución de una corriente catódica lo que indicaría una mejora en la conducción de huecos^[92].

El siguiente término de resistencia (R_{ct})(Tabla 16) , es calculada a través de la segunda intersección del semicírculo con el eje de la resistencia real sustrayéndole el valor de la primera intersección. Esta resistencia está directamente relacionada con la transferencia de carga en ambos electrodos. Sin embargo, no es posible separar las aportaciones individuales de cada uno de los electrodos por lo que este componente involucra la resistencia de la movilidad de los huecos/electrones fotogenerados hacia el colector, la resistencia de la recombinación de los huecos/electrones (dependiendo del tipo de acarreador llevado hacia el colector en el fotoánodo) resultantes hacia el electrolito, y la resistencia de la reacción inversa llevada a cabo en el contraelectrodo (cátodo). Por lo que no es posible determinar de manera directa, cuál es el proceso que genera la disminución de la resistencia^[93]. El material con una menor resistividad a los procesos de movilidad de carga es el J7 el cual también posee la mejor fotocorriente en la cronoamperometría.

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{ct}\omega_c} \quad (14)$$

Por último, la capacitancia de la doble capa electroquímica (Tabla 16) y es calculada a través de la ecuación (14); donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica, R_{ct} es la resistencia de activación de los electrodos y ω_c es la



frecuencia en el punto máximo del semicírculo. Esta capacitancia nos entrega un indicativo de la diferencia de potencial formado en la interfaz de los electrodos con el electrolito. El valor de esta capacitancia depende de muchas variables incluyendo, pero no limitado a: el potencial del electrodo, la temperatura, las concentraciones iónicas, los tipos de iones, la rugosidad del electrodo, etc. También este valor está relacionado el tiempo de vida de los acarreadores, y podemos observar dicha relación a través del material J10. En dicho material a través de la prueba cronoamperometría se determinó el tiempo de vida útil del acarreador, siendo este aquel que posee el mayor tiempo de todos y de igual forma el mayor valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica^[94].

8.5 PRUEBA DE CONCEPTO – CURVAS I-V DE LA CELDA PROTOTIPO.

A través de la curva de descarga de la celda en operación podemos determinar muchas condiciones del sistema tales como el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de corto circuito (I_{sc}), el voltaje y corriente de potencia máxima (V_{MP} e I_{MP}) y la eficiencia total del sistema^[95]. Con esto podemos observar el efecto que tienen los materiales utilizados como transportadores de electrones (TiO_2 , J2, Y M1). En la Figura 43, se muestran los resultados de las curvas I-V obtenidas para las distintas celdas.

Lo primero que analizaremos es el potencial de circuito abierto, el cual representa el voltaje máximo que el dispositivo puede generar. Este valor depende de ciertos factores como es la temperatura, la intensidad de la luz, el espesor de la película, el factor de idealidad (el cual está relacionado con la recombinación del par electrón hueco), y de otros factores como lo es la difusión y movilidad de carga. Conforme este valor incrementa, la generación de carga incrementa y el potencial químico del dispositivo también^[96]. Como podemos observar en la tabla tal, vemos que con respecto al material de TiO_2 , el material J2 representa una disminución de 0.03 V y

el material M1 un aumento del mismo valor. Esto sugiere que tenemos una mejor transferencia de carga en el material M1 sobre los otros dos.

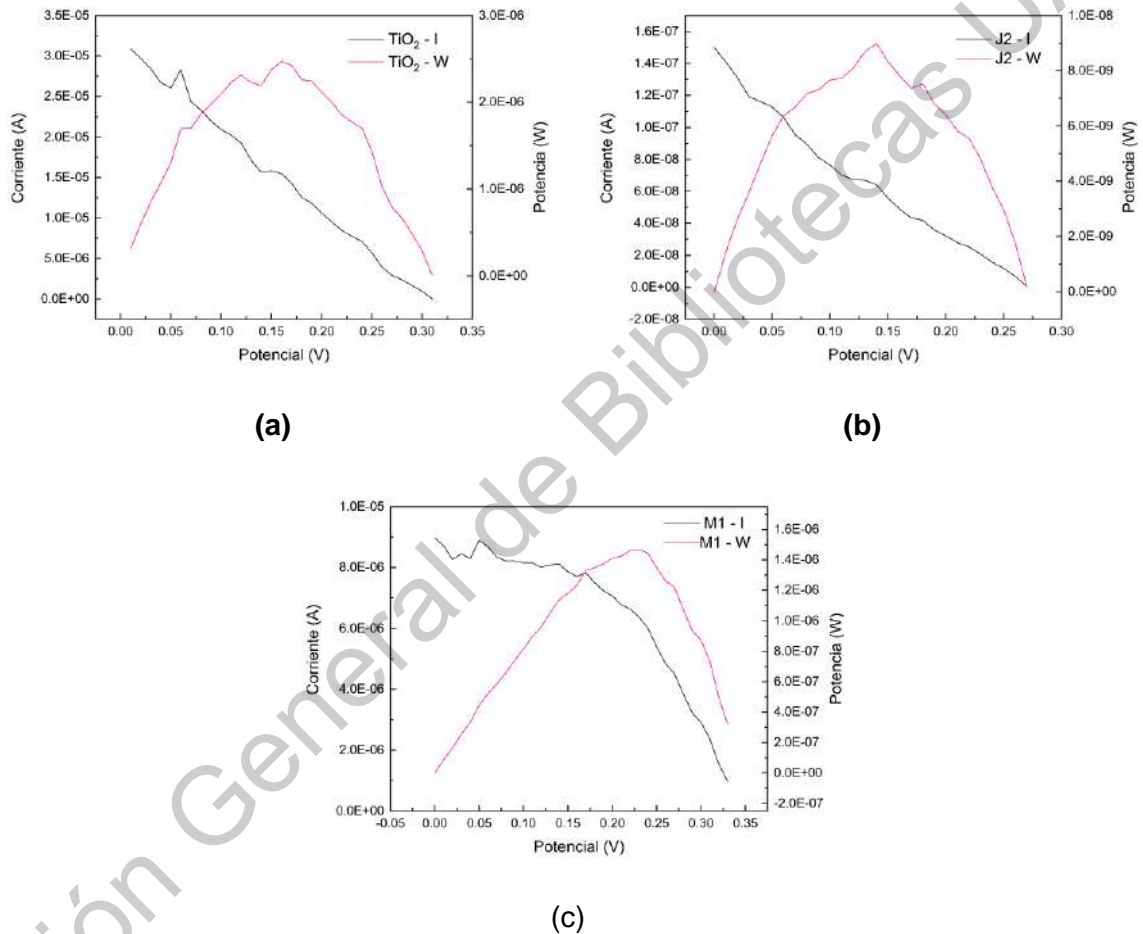
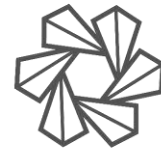


Figura 43. Curvas I-V y de potencia para la celda en donde se utilizó el material (a) TiO₂, (b) J2 y (c) M1 como transportadores de electrones.

La corriente de corto circuito es un parámetro de gran relevancia en el sistema, ya que rige también la eficiencia del sistema y el factor de llenado de la celda. El espesor del electrodo es otro factor que afecta fuertemente la corriente de corto circuito. Conforme el espesor de la película incrementa, la corriente de circuito abierto se incrementa considerablemente, y decrece si se tiene una capa muy grande^[97]. En primera instancia podemos observar que la corriente del dispositivo



es muy baja, lo que podría indicar que no obtuvimos un espesor óptimo del depósito del material fotoabsorbente utilizado (azul de Prusia). De igual manera proponemos utilizar otro método de deposición para ambos materiales o en su defecto aumentar el tiempo de deposición y reducir la distancia entre electrodos.

Tabla 17. Datos recuperados de la curva I-V realizada para la celda con el acarreador de electrones de TiO_2 , J2 y M1.

Material	Potencial de circuito abierto (V_{oc})	Corriente de corto circuito (I_{sc})	Voltaje de potencia máxima (V_{MP})	Corriente de potencia máxima (I_{MP})	Factor de llenado (FF)	Potencia de ingreso (W/cm^2)	Eficiencia
TiO_2	0.3	3.09E-05	0.16	1.54E-05	0.266571764	0.1	2.47E-03
J2	0.27	1.50E-07	0.14	6.41E-08	0.221649383	0.1	8.98E-06
M1	0.33	8.97E-06	0.23	6.38E-06	0.49582662	0.1	1.47E-03

Otra propiedad importante del sistema es el factor de llenado (FF por sus siglas en inglés) el cuál es una medida de la naturaleza cuadrada de las curvas I-V característica de la celda. Este parámetro está fuertemente relacionado con las resistencias en serie y la resistencia Shunt. Las resistencias en serie se rigen por tres causas principales: El paso de corriente entre el material fotoabsorbente y el colector, la resistencia de contacto entre el colector y el material transportador de electrones y por último la resistencia de los contactos de la celda. Por otro lado, la resistencia de Shunt se genera debido a que el electrón fotogenerado encuentra un camino alternativo al diseñado en el arreglo de la celda solar, produciendo una disminución en la corriente total que corre por el dispositivo^[98]. Tomando esto en cuenta, y suponiendo que la resistencia de los contactos de aluminio y que la manufactura se realizó de la misma forma, se tiene que el material M1 presenta un mejor transporte de electrones con respecto al material utilizado como referencia (TiO_2) con un aumento en el factor de llenado del 86%. Con respecto a el material J2, este presentó una disminución del 16.852% en el factor de llenado con respecto al blanco de TiO_2 .



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



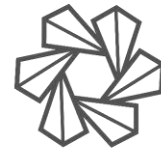
FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Por último, con respecto a la eficiencia del sistema, podemos observar, el sistema de referencia posee la mayor de todas, lo que está relacionado con la gran diferencia que existe en la corriente de corto circuito^[99] entre este y las celdas en donde se utilizaron los materiales sintetizados. En ambas se tiene una disminución de la eficiencia siendo la del material J2 de 99.64% y el del material M1 de 40.48%.

Dirección General de Bibliotecas UNO



9 CONCLUSIÓN.

Por medio del método de microemulsión inversa asistido por sonoquímica variando la relación $H_2O:AOT$ y la amplitud utilizada (2D), se modificó la morfología de las nanoestructuras de ZnSe/ZnS sintetizadas y se analizaron a través de la . Para los materiales con el 100% de amplitud a los que denominamos J, obtuvimos estructuras bidimensionales donde adquirimos formas tipo flecha (J2) donde la dimensión en donde se encuentra confinada en la nanoescala tiene un tamaño promedio de 10 nm, estructuras triangulares (J4) con un espesor de promedio de 7.7 nm y morfologías aleatorias con presencia de nanopartículas con un diámetro promedio de 70 nm (J10). Para los materiales donde se utilizó 75% de amplitud se obtuvieron morfologías bidimensionales de flechas con espesor aproximado de 32 nm (M1), se pierde una morfología homogénea (M3) y se tienen microestructuras tipo “berries” y piramidales, donde estas están conformadas aparentemente por aglomerados de nanoestructuras donde las piramidales están formadas por nanohojuelas con forma rectangular con espesor de 34 nm.

A través de EDX se observó la presencia de los elementos Zn, Se, S, C y O, lo que sugiere la absorción de CO_2 y CO sobre la superficie de los materiales, la formación de subproductos como el ZnO y el $ZnSeO_4$ y la formación de nuestro producto principal de ZnSe/ZnS.

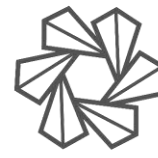
Las nanoestructuras sintetizadas poseen una estructura cristalina cúbica de zinc blenda la cuál, se obtuvo a través de las técnicas de XRD y espectroscopía Raman. Las estructuras de ZnSe tienen un crecimiento preferencial en el plano (002). De igual manera a través de estas dos técnicas se realizó el estudio de la concordancia entre las estructuras de ZnSe y ZnS a través del parámetro de red (XRD) y el esfuerzo biaxial entre ambas estructuras (Espectroscopía Raman). Estos datos indican a que el ZnS tiene un crecimiento pseudomórfico sobre la estructura de



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

ZnSe dado que los parámetros de red de la estructura de ZnS aumentan casi concordando con los de ZnSe (los cuáles van disminuyendo) y al obtener el estrés biaxial para ambos materiales utilizando los desplazamientos en el modo longitudinal óptico correspondiente a cada material, notamos que los valores son muy similares uno con el otro, corroborando esta suposición de la estructura del material.

Una vez corroborada la obtención de nuestro material de ZnSe/ZnS se comprobó que el depósito del material se llevó a cabo de manera correcta a través de espectroscopía Uv-vis, en donde se observó la absorción principal del compuesto y una segunda posiblemente relacionada con trampas electrónicas superficiales del material. De igual manera se utilizó la técnica cronoamperometría con el fin de determinar el comportamiento de la fotorespuesta del material. En esta pudimos observar que se tiene un cambio de comportamiento del material de catódico a anódico en los materiales (J2, J3 y J5) lo cual está relacionado con el doblamiento de la zona de depleción que se genera entre la interfaz del material fotoabsorbente y el electrolito. Esto genera un transporte de electrones hacia el fotoánodo en lugar de uno de electrones. De igual manera con ayuda de los datos obtenidos, se obtuvo el tiempo de recombinación de los materiales sintetizados. Posteriormente el sistema se evaluó a través de espectroscopía de impedancia electroquímica en donde se evaluó la resistencia óhmica, la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa electroquímica con el fin de conocer más a profundidad las aportaciones de los componentes del sistema.

Por último, en la prueba de concepto obtuvimos que solo el material M1 presenta una mejora con respecto al material de TiO_2 utilizado como blanco tomando como fundamento un aumento en el factor de llenado que es un indicativo de las resistencias del sistema a la transferencia de la carga fotogenerada. Sin embargo, es necesario mejorar aspectos como la carga de colorante depositada sobre la



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

superficie con el fin de aumentar la corriente máxima que puede generar el sistema. Sin embargo, no se logró superar la eficiencia objetivo del 2% con respecto a la reportada en la literatura.

Dirección General de Bibliotecas UAQ



10 PERSPECTIVAS A FUTURO.

Para tener un mayor entendimiento de los factores que pudieran entorpecer el uso de estos materiales como soporte y transportador de electrones, es necesario llevar a cabo la determinación de las propiedades de textura de estos materiales, tales como el área superficial y el tamaño de los poros que poseen. Esto nos facilitaría conocer si se tiene una mejora en el área disponible para la deposición superficial de distintos materiales fotoabsorbentes (colorantes, puntos cuánticos, semiconductores nanoestructurados) con respecto al blanco de TiO_2 .

Un punto de mejora adicional al mencionado anteriormente es el ingreso de una especie reductora y disminuir la concentración de Zn en la síntesis con el fin de reducir la formación de subproductos en la reacción de síntesis.

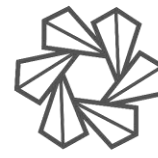
Otra posible rama de estudio que se puede realizar con estos materiales como consecuencia de sus propiedades es la utilización de estos para aplicaciones como:

- Capacitores electroquímicos: Aprovechando el apilamiento intrínseco de las estructuras y el posible espacio entre estas.
- Degradación de compuestos orgánicos: Debido a que se tienen dos comportamientos en la fotocorriente producida (catódica y anódica) para transporte electrones y huecos a solución y altos tiempos de recombinación.



11 REFERENCIAS.

- [1] (Pan, Z., Rao, H., Mora-Seró, I., Bisquert, J., & Zhong, X. (2018). Quantum dot-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 47(20), 7659-7702. doi: 10.1039/c8cs00431e).
- [2] (Nilofar, A., Masita, M., & Marzieh, B. (2018). Chapter 8 - Novel Nanomaterials for Solar Cell Devices. In B. Bharat A., P. Vijay B., D. Sanjay J., S. Shirish H. & A. Muthupandian, *Nanomaterials for Green Energy; A volume in Micro and Nano Technologies* (1st ed., pp. 244-245). Elsevier.).
- [3] Chebrolu, V., & Kim, H. (2019). Recent progress in quantum dot sensitized solar cells: an inclusive review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and the counter electrode. *Journal Of Materials Chemistry C*, 7(17), 4911-4933. doi: 10.1039/c8tc06476h
- [4] Rühle, S. (2016). Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130, 139-147. doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015
- [5] Medintz, I., & Hildebrandt, N. (2014). *FRET - Förster resonance energy transfer* (1st ed., pp. 23-27). Weinheim: Wiley-VCH.
- [6] Panwar, N., Kaushik, S., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513-1524. doi: 10.1016/j.rser.2010.11.037
- [7] World Energy Consumption Statistics | Enerdata. (2019). Recuperado el 19 de agosto de 2019, de <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>
- [8] Wind & Solar Share in Electricity Production Data | Enerdata. (2019). Recuperado el 19 de Agosto de 2019, de <https://yearbook.enerdata.net/renewables/wind-solar-share-electricity-production.html>
- [9] Secretaría de energía. (2017). Balance Nacional de Energía: Indicadores económicos y energéticos (1st ed.). Ciudad de México.
- [10] Secretaría de energía. (2017). *Generación bruta energías renovables CFE y LFC* (1st ed.). Ciudad de México.



- [11] Hannah Ritchie and Max Roser (2019) - "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions". Publicado en línea en *OurWorldInData.org*. Recuperado de: '<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>' [Recurso en línea]
- [12] Intrinsik Corp. (2016). *GREENHOUSE GAS EMISSIONS ASSOCIATED WITH VARIOUS METHODS OF POWER GENERATION IN ONTARIO* [Recurso en línea] (pp. 1-3). Toronto, Ontario.
- [13] 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
- [14] Raj, C. C., & Prasanth, R. (2016). *A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells*. *Journal of Power Sources*, 317, 120–132. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.03.01
- [15] Sugathan, V., John, E., & Sudhakar, K. (2015). *Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 54–64. doi:10.1016/j.rser.2015.07.076
- [16] Shalini, S., Balasundara prabhu, R., Prasanna, S., Mallick, T. K., & Senthilarasu, S. (2015). *Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1306–1325. doi:10.1016/j.rser.2015.07.052
- [17] Fu, X., Cai, J., Zhang, X., Li, W.-D., Ge, H., & Hu, Y. (2018). *Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications*. *Advanced Drug Delivery Reviews*. doi:10.1016/j.addr.2018.07.006
- [18] Qiao, S.-Z., Liu, J., & Max Lu, G. Q. (2017). *Synthetic Chemistry of Nanomaterials*. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, 613–640. doi:10.1016/b978-0-444-63591-4.00021-5
- [19] Gedanken, A., & Perelshtein, I. (2015). *Power ultrasound for the production of nanomaterials*. *Power Ultrasonics*, 543–576. doi:10.1016/b978-1-78242-028-6.00018-1



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

- [20] Hujjatul Islam, M., Paul, M. T. Y., Burheim, O. S., & Pollet, B. G. (2019). *Recent developments in the sonoelectrochemical synthesis of nanomaterials. Ultrasonics Sonochemistry*, 59, 104711. doi:10.1016/j.ultsonch.2019.10471
- [21] Mousavi-Kamazani, M., Rahmatolahzadeh, R., Amin Shobeiri, S., & Beshkar, F. (2017). *Sonochemical synthesis, formation mechanism, and solar cell application of tellurium nanoparticles. Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 233–239. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.04.03
- [22] Hinman, J. J., & Suslick, K. S. (2017). *Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. Sonochemistry*, 59–94. doi:10.1007/978-3-319-54271-3_3
- [23] Savun-Hekimoğlu, B. (2020). A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications. *Acoustics*, 2(4), 766–775. doi:10.3390/acoustics2040042
- [24] Fuentes-García, J. A., Santoyo-Salzar, J., Rangel-Cortes, E., Goya, G. F., Cardozo-Mata, V., & Pescador-Rojas, J. A. (2020). Effect of ultrasonic irradiation power on sonochemical synthesis of gold nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 105274. doi:10.1016/j.ultsonch.2020.10527
- [25] Wood, R. J., Lee, J., & Bussemaker, M. J. (2017). *A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 351–370. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.03.03
- [26] Pokhrel, N., Vabbina, P. K., & Pala, N. (2016). *Sonochemistry: Science and Engineering. Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 104–128. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.07.02
- [27] Gheisari, S. M. M. M., Gavagsaz-Ghoachani, R., Malaki, M., Safarpour, P., & Zandi, M. (2018). *Ultrasonic Nano-Emulsification - A Review. Ultrasonics Sonochemistry*. doi:10.1016/j.ultsonch.2018.11.00
- [28] Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234–246. doi:10.1016/j.rser.2016.09.097
- [29] Semalti, P., & Sharma, S. N. (2020). *Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) Electrolytes and Natural Photo-Sensitizers: A Review. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(6), 3647–3658. doi:10.1166/jnn.2020.17530



- [30] Rackauskas, S., Barbero, N., Barolo, C., & Viscardi, G. (2017). ZnO Nanowires for Dye Sensitized Solar Cells. *Nanowires - New Insights*. doi:10.5772/67616
- [31] Kumavat, P. P., Sonar, P., & Dalal, D. S. (2017). *An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1262–1287. doi:10.1016/j.rser.2017.05.011
- [32] Vittal, R., & Ho, K.-C. (2017). Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 920–935. doi:10.1016/j.rser.2016.11.273
- [33] Shao, H., Ladi, N. H., Pan, H., Zhang, X. L., Shen, Y., & Wang, M. (2020). Two-Dimensional Materials as Electron Transport Layer for Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*. doi:10.1002/solr.202000566
- [34] Omar, A., Ali, M. S., & Abd Rahim, N. (2020). *Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review*. *Solar Energy*, 207, 1088–1121. doi:10.1016/j.solener.2020.07.02
- [35] Huo, C., Yan, Z., Song, X., & Zeng, H. (2015). 2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications. *Science Bulletin*, 60(23), 1994–2008. doi:10.1007/s11434-015-0936-3
- [36] Zhang, H. (2018). *Introduction: 2D Materials Chemistry*. *Chemical Reviews*, 118(13), 6089–6090. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00278
- [37] Mathew, S., Saran, A., Singh Bhardwaj, B., Ani Joseph, S., Radhakrishnan, P., & Nampoori, V. et al. (2012). Size dependent optical properties of the ZnSe-ZnS core-shell quantum dots in the strong confinement regime. *Journal Of Applied Physics*, 111(7), 074312. doi: 10.1063/1.3702430
- [38] Kumar, P. & Sakthivel, K.. (2015). PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW COST PRUSSIAN BLUE SENSITIZED SOLAR CELL. *Journal of Ovonic Research*. 11. 169-173
- [39] Feng, Y., Xu, M., Tremblay, P.-L., & Zhang, T. (2021). The one-pot synthesis of a ZnSe/ZnS photocatalyst for H₂ evolution and microbial bioproduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(42), 21901–21911. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.04.024



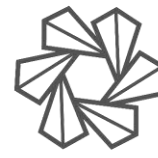
- [40] Yang, W., Yang, X., Hou, C., Li, B., Gao, H., Lin, J., & Luo, X. (2019). *Rapid room-temperature fabrication of ultrathin Ni(OH)₂ nanoflakes with abundant edge sites for efficient urea oxidation. Applied Catalysis B: Environmental*, 118020. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118020
- [41] Ji, B., Koley, S., Slobodkin, I., Remennik, S., & Banin, U. (2020). *ZnSe/ZnS Core/shell Quantum Dots with Superior Optical Properties through Thermodynamic Shell Growth. Nano Letters*. doi:10.1021/acs.nanolett.9b05020
- [42] GAMAL, A. E., FORNAINI, C., ROCCA, J. P., MUHAMMAD, O. H., MEDIONI, E., CUCINOTTA, A., & BRULAT-BOUCHARD, N. (2016). *The effect of CO₂ and Nd:YAP lasers on CAD/CAM Ceramics: SEM, EDS and thermal studies. LASER THERAPY*, 25(1), 27–34. doi:10.5978/islsm.16-or-02
- [43] Myoung, N., Park, J. S., Martinez, A., Peppers, J., Yim, S.-Y., Han, W. S., ... Mirov, S. B. (2016). Mid-IR spectroscopy of Fe:ZnSe quantum dots. *Optics Express*, 24(5), 5366. doi:10.1364/oe.24.005366
- [44] Bednář, J., Svoboda, L., Mančík, P., & Dvorský, R. (2019). *Synthesis of ZnS nanoparticles of required size by precipitation in aerosol microdroplets. Materials Science and Technology*, 35(7), 775–781. doi:10.1080/02670836.2019.1590514
- [45] Dhaka, V., Perros, A., Naureen, S., Shahid, N., Jiang, H., Kakko, J.-P., ... Lipsanen, H. (2016). *Protective capping and surface passivation of III-V nanowires by atomic layer deposition. AIP Advances*, 6(1), 015016. doi:10.1063/1.4941063
- [46] Ashrafi, F., Feiz, S. M. H., Fallah, H. R., Yousefi, M. H., & Shivaee, M. H. (2014). *Physical investigation of ZnSe QDs synthesized by polyol method at 200 °C. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(4), 1880–1886. doi:10.1007/s10854-014-1815-4
- [47] Xie, P., Xue, S., Wang, Y., Gao, Z., Feng, H., Li, L., ... Chu, P. K. (2017). *Morphology-controlled synthesis and electron field emission properties of ZnSe nanowalls. RSC Advances*, 7(18), 10631–10637. doi:10.1039/c6ra27541a
- [48] Ahmad, M., Rasool, K., Imran, Z., Rafiq, M. A., & Hasan, M. M. (2011). *Structural and electrical properties of Zinc sulfide nanoparticles. 2011 Saudi International*



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Electronics, Communications and Photonics Conference (SIECPC). doi:10.1109/siecpc.2011.5876907

[49] Mustapha, S., Ndamitso, M. M., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Shuaib, D. T., Mohammed, A. K., & Sumaila, A. (2019). *Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 10(4), 045013.* doi:10.1088/2043-6254/ab52f7

[50] Persson, K.. (2014). Materials Data on ZnS (SG:216) by Materials Project.

[51] Persson, K.. (2014). Materials Data on ZnSe (SG:216) by Materials Project.

[52] Zhang, Y., Kim, Y., Gilbert, M. J., & Mason, N. (2018). *Electronic transport in a two-dimensional superlattice engineered via self-assembled nanostructures. Npj 2D Materials and Applications, 2(1).* doi:10.1038/s41699-018-0076-0

[53] Fluri, A., Schneider, C. W., & Pergolesi, D. (2018). *In situ stress measurements of metal oxide thin films. Metal Oxide-Based Thin Film Structures, 109–132.* doi:10.1016/b978-0-12-811166-6.00005-4

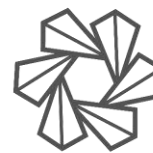
[54] Rafipoor, M., Tornatzky, H., Dupont, D., Maultzsch, J., Tessier, M. D., Hens, Z., & Lange, H. (2019). *Strain in InP/ZnSe, S core/shell quantum dots from lattice mismatch and shell thickness—Material stiffness influence. The Journal of Chemical Physics, 151(15), 154704.* doi:10.1063/1.5124674

[55] Stutz, Elias & Steinvall, Simon & Litvinchuk, Alexander & Leran, Jean-Baptiste & Zamani, Mahdi & Paul, Rajrupa & Fontcuberta, Anna & Fontcuberta i Morral, Anna & Dimitrievska, Mirjana. (2021). Raman spectroscopy and lattice dynamics calculations of tetragonally-structured single crystal zinc phosphide (Zn₃P₂) nanowires. *Nanotechnology.* 32. 085704. 10.1088/1361-6528/abc91b.

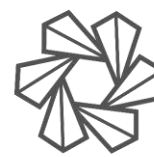
[56] Cheng, Y. C., Jin, C. Q., Gao, F., Wu, X. L., Zhong, W., Li, S. H., & Chu, P. K. (2009). Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS. *Journal of Applied Physics, 106(12), 123505.* doi:10.1063/1.3270401 y Sun, L., Shi, L., & Wang, C. (2016). *Investigations of Phonons in Zinc Blende and Wurtzite by Raman Spectroscopy. Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences.* doi:10.5772/64194



- [57] Zhou, Y., & Hu, M. (2017). Full quantification of frequency-dependent interfacial thermal conductance contributed by two- and three-phonon scattering processes from nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 95(11). doi:10.1103/physrevb.95.115313
- [58] Chen, L.-C., Cao, Z.-Y., Yu, H., Jiang, B.-B., Su, L., Shi, X., ... Chen, X.-J. (2018). *Phonon anharmonicity in thermoelectric palladium sulfide by Raman spectroscopy. Applied Physics Letters*, 113(2), 022105. doi:10.1063/1.5041973
- [59] Zhou, Y., & Hu, M. (2017). Full quantification of frequency-dependent interfacial thermal conductance contributed by two- and three-phonon scattering processes from nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 95(11). doi:10.1103/physrevb.95.115313
- [60] Hui-Zhi, A., Qing, Z., & Wei-Min, D. (2004). *Raman spectra of ZnSe nanoparticles synthesized by thermal evaporation method. Chinese Physics*, 13(10), 1753–1757. doi:10.1088/1009-1963/13/10/032 RAMAN 1
- [61] Nims, C., Cron, B., Wetherington, M., Macalady, J., & Cosmidis, J. (2019). *Low frequency Raman Spectroscopy for micron-scale and in vivo characterization of elemental sulfur in microbial samples. Scientific Reports*, 9(1). doi:10.1038/s41598-019-44353-6 RAMAN S8
- [62] Guan, Z. P., Fan, X. W., Xia, H., & Jiang, S. S. (1995). *Raman scattering study of the longitudinal optical phonons in ZnSe–ZnS strained-layer superlattices. Journal of Applied Physics*, 78(6), 4270–4272. doi:10.1063/1.360706 RAMAN 2
- [63] Makhavikou, M., Parkhomenko, I., Vlasukova, L., Komarov, F., Milchanin, O., Mudryi, A., ... Korolik, O. (2018). *Raman monitoring of ZnSe and ZnS x Se 1–x nanocrystals formed in SiO 2 by ion implantation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. doi:10.1016/j.nimb.2018.05.010 RAMAN 3
- [64] Kim, J. H., Rho, H., Kim, J., Choi, Y.-J., & Park, J.-G. (2012). *Raman spectroscopy of ZnS nanostructures. Journal of Raman Spectroscopy*, 43(7), 906–910. doi:10.1002/jrs.3116 RAMAN 4



- [65] Aqeel, M., Ikram, M., Asghar, A., Haider, A., Ul-Hamid, A., Naz, M., ... Ali, S. (2020). *Synthesis of capped Cr-doped ZnS nanoparticles with improved bactericidal and catalytic properties to treat polluted water. Applied Nanoscience*. doi:10.1007/s13204-020-01268-3) Raman 5
- [66] Nesheva, D., Šćepanović, M. J., Aškračić, S., Levi, Z., Bineva, I., & Popović, Z. V. (2009). Raman Scattering from ZnSe Nanolayers. *Acta Physica Polonica A*, 116(1), 75–77. <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.116.75>) Raman 6
- [67] Shahzad, K., Olego, D. J., Van De Walle, C. G., & Cammack, D. A. (1990). *Effects of strain on the optical and vibrational properties of ZnSe-ZnS_xSe_{1-x} strained-layer superlattices. Journal of Luminescence*, 46(2), 109–136. doi:10.1016/0022-2313(90)90013-2). Raman 8
- [68] Yamamoto, A. (2007). Raman Scattering in semiconductor nanostructures: heterostructures and nanocrystals.
- [69] Kouketsu, Y., Nishiyama, T., Ikeda, T., & Enami, M. (2014). *Evaluation of residual pressure in an inclusion-host system using negative frequency shift of quartz Raman spectra. American Mineralogist*, 99(2-3), 433–442. doi:10.2138/am.2014.4427
- [70] Barbier, A. (2018). Single and heterostructure multiferroic thin films. *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, 487–514. doi:10.1016/b978-0-12-811180-2.00023-2
- [71] Liu, M., Ruan, H., Zhang, L., & Moridi, A. (2012). *Effects of misfit dislocation and film-thickness on the residual stresses in epitaxial thin film systems: Experimental analysis and modeling. Journal of Materials Research*, 27(21), 2737–2745. doi:10.1557/jmr.2012.304
- [72] De Caro, Cosimo & Haller, Claudia. (2015). *UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications*
- [73] Liu, D., Li, X., Shi, Z., Zhu, B., Chen, X., & Yang, J. (2018). *Synthesis of porous ZnS/ZnSe nanosheets for enhanced visible light photocatalytic activity. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(13), 11605–11612. doi:10.1007/s10854-018-9258-y



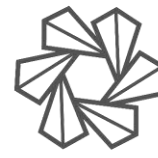
- [74] Dehghan, F., Molaei, M., Amirian, F., Karimipour, M., & Bahador, A. R. (2018). *Improvement of the optical and photocatalytic properties of ZnSe QDs by growth of ZnS shell using a new approach. Materials Chemistry and Physics*, 206, 76–84. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.11.061
- [75] Molaei, M., Bahador, A. R., & Karimipour, M. (2015). *Green synthesis of ZnSe and core-shell ZnSe@ZnS nanocrystals (NCs) using a new, rapid and room temperature photochemical approach. Journal of Luminescence*, 166, 101–105. doi:10.1016/j.jlumin.2015.05.019
- [76] Xie, Z., Sui, Y., Buckeridge, J., Catlow, C. R. A., Keal, T. W., Sherwood, P., ... Sokol, A. A. (2019). *Donor and acceptor characteristics of native point defects in GaN. Journal of Physics D: Applied Physics*. doi:10.1088/1361-6463/ab2033
- [77] Chen, Y., Yin, R., & Wu, Q. (2012). *Solvothermal Synthesis of Well-Disperse ZnS Nanorods with Efficient Photocatalytic Properties. Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–6. doi:10.1155/2012/560310
- [78] Saikia, K., Deb, P., & Kalita, E. (2013). *Sensitive fluorescence response of ZnSe(S) quantum dots: an efficient fluorescence probe. Physica Scripta*, 87(6), 065802. doi:10.1088/0031-8949/87/06/065802
- [79] Moya, A., Kemnade, N., Osorio, M. R., Cherevan, A., Granados, D., Eder, D., & Vilatela, J. J. (2017). *Large area photoelectrodes based on hybrids of CNT fibres and ALD-grown TiO₂. Journal of Materials Chemistry A*, 5(47), 24695–24706. doi:10.1039/c7ta08074c
- [80] Matarrese, R., Mascia, M., Vacca, A., Mais, L., Usai, E., Ghidelli, M., ... Palmas, S. (2019). *Integrated Au/TiO₂ Nanostructured Photoanodes for Photoelectrochemical Organics Degradation. Catalysts*, 9(4), 340. doi:10.3390/catal9040340
- [81] Ryzhkov, N. V., Yurova, V. Y., Ulasevich, S. A., & Skorb, E. V. (2020). *Photoelectrochemical photocurrent switching effect on a pristine anodized Ti/TiO₂ system as a platform for chemical logic devices. RSC Advances*, 10(21), 12355–12359. doi:10.1039/d0ra00205d



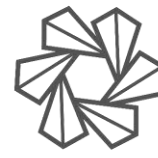
- [82] Chen, H., Lyu, M., Zhang, M., Feron, K., Searles, D. J., Dargusch, M., ... Wang, L. (2017). Switched Photocurrent on Tin Sulfide-Based Nanoplate Photoelectrodes. *ChemSusChem*, 10(4), 670–674. doi:10.1002/cssc.201601603
- [83] Tamirat, A. G., Dubale, A. A., Su, W.-N., Chen, H.-M., & Hwang, B.-J. (2017). *Sequentially surface modified hematite enables lower applied bias photoelectrochemical water splitting*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(31), 20881–20890. doi:10.1039/c7cp02890c
- [84] Spadavecchia, F., Ardizzone, S., Cappelletti, G., Falciola, L., Ceotto, M., & Lotti, D. (2012). Investigation and optimization of photocurrent transient measurements on nano-TiO₂. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(2), 217–225. doi:10.1007/s10800-012-0485-2
- [85] Meroni, D., Pifferi, V., Sironi, B., Cappelletti, G., Falciola, L., Cerrato, G., & Ardizzone, S. (2012). *Block copolymers for the synthesis of pure and Bi-promoted nano-TiO₂ as active photocatalysts*. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8). doi:10.1007/s11051-012-1086-z
- [86] Jiang, N., Gao, Q., Parkinson, P., Wong-Leung, J., Mokkaapati, S., Breuer, S., ... Jagadish, C. (2013). *Enhanced Minority Carrier Lifetimes in GaAs/AlGaAs Core–Shell Nanowires through Shell Growth Optimization*. *Nano Letters*, 13(11), 5135–5140. doi:10.1021/nl4023385
- [87] Von Hauff, E. (2019). *Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics*. *The Journal of Physical Chemistry C*. doi:10.1021/acs.jpcc.9b00892
- [88] Lasia, A. (2013). *Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits*. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, 7–66. doi:10.1007/978-1-4614-8933-7_2
- [89] Mohd Said, Nur Azura & Ogurtsov, Vladimir & Herzog, Grégoire. (2014). ELECTROCHEMICAL BIOSENSOR BASED ON MICROFABRICATED ELECTRODE ARRAYS FOR LIFE SCIENCES APPLICATIONS. 10.13140/RG.2.2.11066.49603.
- [90] Zhang, J., Zhang, H., Wu, J., & Zhang, J. (2013). *High-Temperature PEM Fuel Cells*. *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis*, 243–282. doi:10.1016/b978-0-444-53688-4.00010-3



- [91] Zhao, T. S., & Xu, C. (2009). *FUEL CELLS – DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS | Direct Methanol Fuel Cell: Overview Performance and Operational Conditions. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 381–389. doi:10.1016/b978-044452745-5.00244-6
- [92] Podborska, A., Suchecki, M., Mech, K. *et al.* Light intensity-induced photocurrent switching effect. *Nat Commun* **11**, 854 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14675-5>
- [93] Dhirde, A. M., Dale, N. V., Salehfar, H., Mann, M. D., & Han, T.-H. (2010). *Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy. IEEE Transactions on Energy Conversion*, 25(3), 778–786. doi:10.1109/tec.2010.2049267
- [94] Garcia-Belmonte, G., Boix, P. P., Bisquert, J., Sessolo, M., & Bolink, H. J. (2010). *Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2), 366–375. doi:10.1016/j.solmat.2009.10.015
- [95] Diantoro, M., Suprayogi, T., Hidayat, A., Taufiq, A., Fuad, A., & Suryana, R. (2018). *Shockley's Equation Fit Analyses for Solar Cell Parameters from I-V Curves. International Journal of Photoenergy*, 2018, 1–7. doi:10.1155/2018/9214820
- [96] Guliani, R. (2012). Exact Analytical Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell: Improved Method and Comparative Study. *The Open Renewable Energy Journal*, 5(1), 49–60. <https://doi.org/10.2174/1876387101205010049>
- [97] Shah, S. A. A., Sayyad, M. H., Nasr, N., Toor, R. A., Sajjad, S., Elbohy, H., & Qiao, Q. (2017). *Photovoltaic performance and impedance spectroscopy of a purely organic dye and most common metallic dye based dye-sensitized solar cells. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(9), 6552–6559. doi:10.1007/s10854-017-6344-5
- [98] Kiermasch, D., Gil-Escrig, L., Bolink, H. J., & Tvingstedt, K. (2018). *Effects of Masking on Open-Circuit Voltage and Fill Factor in Solar Cells. Joule*. doi:10.1016/j.joule.2018.10.016



- [99] Ghann, W., Kang, H., Sheikh, T., Yadav, S., Chavez-Gil, T., Nesbitt, F., & Uddin, J. (2017). *Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell*. *Scientific Reports*, 7(1). doi:10.1038/srep41470
- [100] Noyan, I. C., Cohen, J. B., Noyan, I. C., & Cohen, J. B. (1987). Fundamental Concepts in X-ray Diffraction. In *Residual Stress* (pp. 75–116). https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9570-6_4
- [101] Myeongkyu, L. (2016). *X-Ray Diffraction for Materials Research From Fundamentals to Application* (First). Oakville: Apple Academic Press
- [102] Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K., Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). Scattering and Diffraction. In *X-Ray Diffraction Crystallography* (pp. 67–106). https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8_3
- [103] Guinebrière, R. (2007). X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. In *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. <https://doi.org/10.1002/9780470612408>
- [104] Izumi, F., & Ikeda, T. (2014). *Implementation of the Williamson-Hall and Halder-Wagner Methods into RIETAN-FP.*
- [105] Chen, Z., Deutsch, T. G., Dinh, H. N., Domen, K., Emery, K., Forman, A. J., ... Turner, J. (2013). *UV-Vis Spectroscopy*. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7_5
- [106] Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 252(8), 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- [107] Perkampus, H.-H. (1992). Principles. In *UV-Vis Spectroscopy and Its Applications* (pp. 3–9). https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5_2
- [108] Reimer, L. (1998). *Introduction*. https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5_1
- [109] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* (pp. 1–40). https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1
- [110] Ul-Hamid, A., & Ul-Hamid, A. (2018). Components of the SEM. In *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (pp. 15–76). https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7_2



- [111] Egerton, R. F. (2005). The Scanning Electron Microscope. In *Physical Principles of Electron Microscopy* (pp. 125–153). https://doi.org/10.1007/0-387-26016-1_5
- [112] De Graef, M. (2003). *Introduction to conventional transmission electron microscopy*. Cambridge university press
- [113] de Broglie, L. (1925). Research on the theory of quanta. *Annales de Physique*, 10(3), 22–128
- [114] Reimer, L. (2000). *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. IOP Publishing
- [115] Amelinckx, S., Van Dyck, D., Van Landuyt, J., & van Tendeloo, G. (2008). *Electron microscopy: principles and fundamentals*. John Wiley & Sons
- [116] CARTER, B. A., Williams, D. B., Carter, C. B., & Williams, D. B. (1996). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II* (Vol. 2). Springer Science & Business Media
- [117] Oku, T. (2014). *Structure Analysis of Advanced Nanomaterials: Nanoworld by High-Resolution Electron Microscopy*. Berlin, München, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110305012>.
- [118] Shindo, D., & Oikawa, T. (2002). Energy dispersive x-ray spectroscopy. In *Analytical electron microscopy for materials science* (pp. 81–102). Springer
- [119] Kramers, H. A. (1923). XCIII. On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 46(275), 836–871
- [120] Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. In *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>
- [121] Van Grieken, R., & Markowicz, A. (2001). *Handbook of X-ray Spectrometry*. CRC press
- [122] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

- [123] Mitchell, D. R. G., & Nancarrow, M. J. B. (2015). Probe current determination in analytical TEM/STEM and its application to the characterization of large area EDS detectors. *Microscopy Research and Technique*, 78(10), 886–893
- [124] Longo, P., & Twesten, R. D. (2013). Fast STEM spectrum imaging using simultaneous EELS and EDS. *Microscopy Today*, 21(1), 28–33.
- [125] Esparza, D., & De la Rosa, E. (2016). *Study of the Photo-Conversion Efficiency of Quantum Dots Sensitized TiO₂ Solar Cells with Visible-Infrared Absorption* (Centro de investigaciones en óptica, A.C.). Retrieved from <http://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1002/291>
- [126] Konrad, M. (2018). *Photovoltaics - Fundamentals, Technology and Practice* (Second). West Sussex: Wiley-VCH Verlag



12 ANEXOS.

12.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

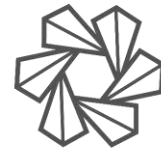
12.1.1 Rayos X.

Los rayos X con energías en el rango de 100 eV a 10 MeV son clasificados como ondas electromagnéticas con una longitud de onda de los 10 a los 10^{-3} nm.

12.1.2 Producción de rayos X.

Cuando un alto voltaje en el orden de los miles de kV es aplicado entre dos electrodos, los electrones de alta velocidad con suficiente energía cinética salen del cátodo y colisionan con el ánodo. Los electrones rápidamente disminuyen su velocidad y pierden energía cinética. Ya que esa pérdida de energía varía con los electrones, se producen rayos X continuos con diferentes longitudes de onda. Cuando un electrón pierde toda su energía en una sola colisión, el rayo X generado posee la máxima energía (o menor longitud de onda). El valor del límite mínimo de longitud de onda puede ser estimada del voltaje de aceleración V entre los electrodos. Se debe notar que la mayoría de la energía cinética de los electrones que impactan en el ánodo se convierte en calor y menos del 1% es transformado en rayos X. Si el electrón tiene la suficiente energía cinética para expulsar un electrón de las capas internas, por ejemplo, un electrón de la capa K, el átomo será excitado con un hueco en las capas electrónicas. Cuando dicho hoyo se llena con un electrón de una capa externa, el átomo regana su estado estable. Este proceso también incluye la producción de un fotón de rayos X con energía igual a la diferencia entre los niveles energéticos involucrados.

De manera que la energía liberada en este proceso es un valor específico para cada metal y electrón relacionados con la capas electrónicas, se denominan rayos X



característicos. Una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia ν de los rayos X característicos y el número atómico Z del material objetivo está dado por la ley de Moseley.

$$\sqrt{\nu} = B_M(Z - \sigma_M)$$

Donde B_M y σ_M son constantes. La ley de Moseley puede también ser dado en términos de la longitud de onda λ de los rayos X característicos emitidos:

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - S_M)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En donde, R es la constante de Rydberg ($1.0973 \times 10^7 m^{-1}$), S_M es la constante de apantallamiento, y usualmente cero para la línea $K\alpha$ y uno para la línea $K\beta$. Además, n_1 y n_2 representan el principal número cuántico de las capa interna y externa respectivamente, que están involucradas en la generación de los rayos X característicos^[100].

12.1.3 Difracción en cristales^[101].

La fase de cualquiera dos ondas, por lo general muestran una desviación de Δ , correspondiente a la diferencia de caminos. Ya que la fase de dos ondas sea completamente coincidente (en fase) si el valor de Δ está dado por un múltiple entero de la longitud de onda λ , dos ondas se combinarán para formar una onda sintetizada igual que la original, y su amplitud será el doble. La diferencia en el camino depende de la dirección del rayo X con respecto al cristal. Cuando el valor de Δ es $\lambda/2$, las dos ondas se cancelan una con la otra y están completamente fuera de fase, resultando del hecho de que las ondas tienen la misma magnitud, pero amplitud opuesta en su camino.

El objetivo principal de la difracción de rayos X en cristales es conocer la condición particular en la que los rayos X dispersados de los átomos y los rayos X incidentes

estén completamente en fase y se refuercen las unas con las otros para producir un haz de difracción detectable. En otras palabras, tenemos que encontrar la relación común que diferencia en la longitud del camino entre los rayos X dispersados de los cristales y que los rayos X incidentes sea un múltiple entero de la longitud de onda λ . Para el objeto de estudio de esta técnica, el método más familiar y utilizado es la Ley de Bragg que incorpora el ángulo de Bragg que incorpora el ángulo de Bragg. De forma que se tenga una mejor comprensión de esta técnica, debemos recordad las siguientes dos relaciones geométricas:

- I. El ángulo entre el rayo X incidente y la normal al plano de reflexión es igual a aquel entre la norma y el haz de rayos X difractado. El haz de rayos X incidente, el plano normal, y el haz de rayos X difractado son siempre coplanares.
- II. El ángulo entre los haces de rayos X difractados y el transmitido es siempre 2θ , y este ángulo es llamado el “ángulo de difracción”.

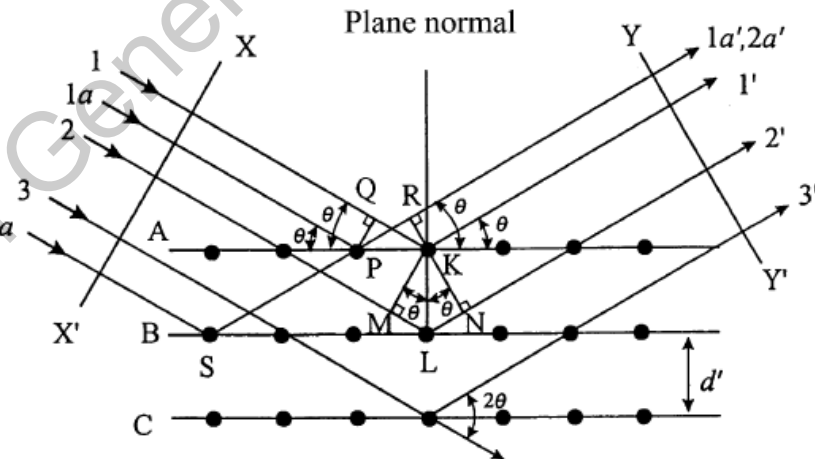
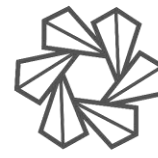


Figura 1. Esquema de la ley de Bragg.

Si el rayo X incidente de longitud de onda (λ) choca con el cristal donde todos los átomos se encuentran posicionados en un arreglo periódico con espaciado



interplanar d' , un haz de difracción con suficiente intensidad es detectado solo cuando se cumple la “condición de Bragg” o “ley de Bragg”:

$$2d' \sin \theta = n\lambda$$

Donde n es llamado el orden de reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia del camino entre los rayos X difractados de los planos cristalinos adyacentes.

Para valores fijos de λ y d' , la difracción ocurre a múltiples ángulos de incidencia tales como $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, correspondiente a $n = 1, 2, 3, \dots$. En la reflexión de primer orden, la diferencia entre caminos entre dos rayos X dispersados denotados por $1'$ y $2'$ es una longitud de onda. Los rayos X difractados de todos los átomos en todos los planos, son considerados completamente en fase de tal forma que se produce un haz de rayos X difractado con intensidad apreciable en una dirección particular que satisface la ley de Bragg. Por lo que la ecuación puede ser reescrita como:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde $d = d'/n$. Esta forma de la ley de Bragg es utilizada frecuentemente.

Tabla 18. Información del espaciado interplanar para siete sistemas cristalinos.

Sistema.	Espaciado interplanar.
Cúbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$



Trigonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
Ortorrómico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$
En el sistema triclínico, V es el volumen de la celda unitaria y los coeficientes se encuentran a continuación:	
$S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha$	$2S_{12} = abc^2(\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma)$
$S_{22} = a^2c^2\sin^2\beta$	$2S_{23} = a^2bc(\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha)$
$S_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma$	$2S_{13} = ab^2c(\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta)$

En general, el orden n de reflexión de un cierto plano cristalino (hkl) con un espaciado interplanar d puede ser considerado una reflexión de primer orden de un plano $(nh nk nl)$. Ya que este plano es paralelo al plano (hkl) , la reflexión a una distancia $(d = d'/n)$.

El ángulo de difracción 2θ de cualquier conjunto de planos (hkl) puede ser calculado al combinar la ley de Bragg reescrita con las ecuaciones de espaciado planar que relacionan la distancia entre proveer la relación entre la distancia de los planos adyacentes a los índices de Miller y los parámetros de red para cada sistema cristalino. Por ejemplo, si el cristal es cúbico con un parámetro de red a , con un espaciado interplanar d e índices de Miller (hkl) están dados por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$



Al combinarse con la ecuación de Bragg, se obtiene para experimentos utilizando la longitud de onda λ la siguiente ecuación:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Esta ecuación sugiere que el ángulo de difracción correspondiente a las direcciones de difracción puede, ser determinado del tamaño y la forma de la celda unitaria. Este es un punto importante para el análisis estructural de las sustancias. Las direcciones particulares de los haces de los rayos X difractados determinados por los ángulos de difracción están relacionados directamente a las posiciones de los átomos en la celda unidad^[102].

12.1.4 Instrumentación utilizada para la difracción de rayos X^[103].

12.1.4.1 Fuente de rayos X.

Por lo general, como se mencionó previamente, la producción de rayos X resulta del bombardeo de un blanco metálico con electrones (a excepción de las fuentes de radiación sincrotrónicas). Los rayos X se generan a través de la disminución de la energía cinética de los electrones al colisionar, lo que genera la dispersión de dicha energía en la forma de radiación, a este proceso se le llama radiación de frenado. La radiación resultante no tiene una longitud de onda específica, su espectro de emisión es continuo y su intensidad incrementa con el voltaje de aceleración del electrón. De igual forma el bombardeo de electrones genera un segundo tipo de emisión. Los electrones transmiten su energía a los átomos del blanco lo que genera transiciones electrónicas y dejando a dichos átomos excitados. Cuando estos regresan a su estado base, emiten fotones con energías aleatorias teniendo un espectro discontinuo que se suma a la radiación de frenado, entregándonos el espectro de radiación característica de la fuente. A continuación, se analizará algunas fuentes de rayos X.

12.1.4.1.1 Tubo de Crooke.

Este consiste en un tubo, conectado a una unidad de bombeo, que contiene un gas a baja presión (0.01 Torr). Una descarga eléctrica es aplicada entre los dos electrodos posicionados en el tubo. Funciona bajo el principio de radiación de frenado.

La intensidad de la corriente de descarga en el tubo en este tipo es altamente dependiente de la presión de gas, por lo tanto, la necesidad de ser capaz de controlarla precisamente y mantenerla en un nivel constante. Esta característica constituye la principal debilidad de este tipo de tubos. La vida útil del ánodo es corta (100 horas) pero, por otro lado, la superficie no se contamina, y los rayos X emitidos son puros. (Este tipo de tubos ya no se utilizan en la práctica).

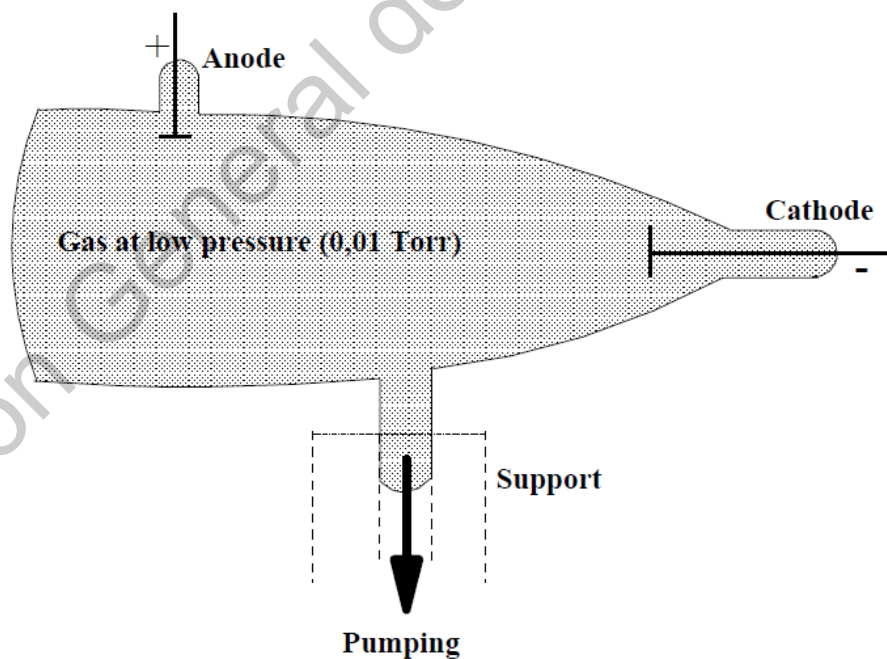


Figure 2.2. Schematic view of a Crookes tube

Figura 2. Vista esquemática del tubo de Crooke.

12.1.4.1.2 Tubo de Coolidge.

En esta fuente, el cátodo está compuesta de un filamento de tungsteno calentado por efecto Joule. De acuerdo con el efecto Edison, este filamento emite electrones que son acelerados por un campo eléctrico y bombardeados el ánodo que emite los rayos X. El dispositivo completo está colocado en un tubo sellado con la presión lo menor posible. Tienen una vida útil típica entre las 8,000 y 10,000 horas.

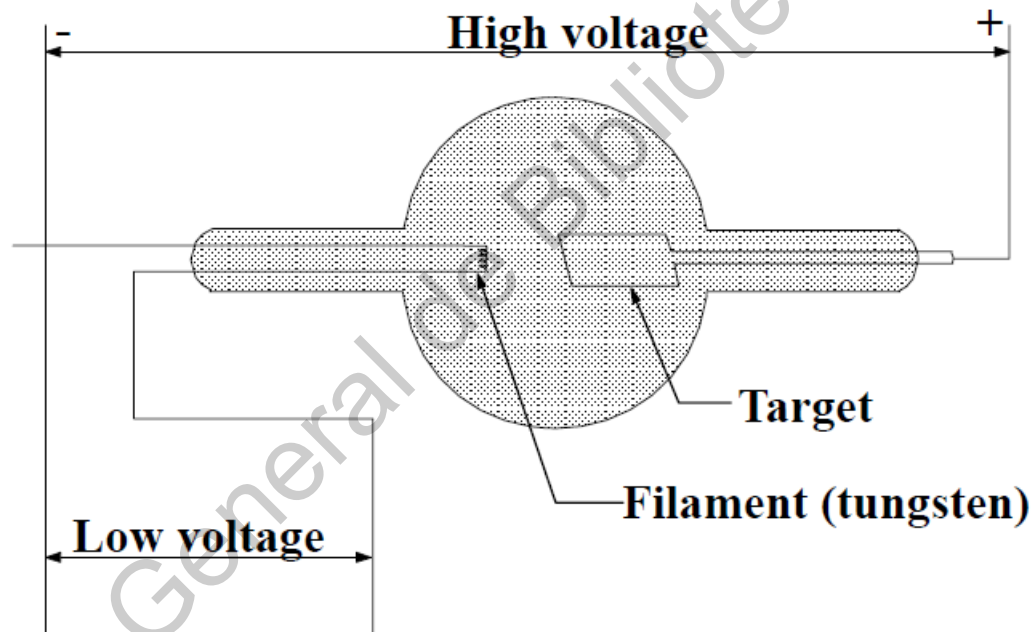


Figura 3. Esquema del tubo de Coolidge.

12.1.4.1.3 Tubos de alta intensidad.

Los tubos sellados convencionalmente son utilizados para equipos médicos por lo que no se profundizará en su funcionamiento.

12.1.4.1.4 Eficiencia energética.

La intensidad de un haz de rayos X emitido por el ánodo es directamente proporcional a la corriente interna del tubo y al cuadrado del voltaje aplicado. Sin embargo, la eficiencia del proceso de emisión es muy baja puesto que incluso a



voltajes de 100 kV, solo el 2% de la energía proveída es transmitida a los rayos X. Casi el 98% de la energía del haz de electrones es consumida por el efecto Joule y calienta el ánodo, por lo cual es importante tener un sistema de enfriamiento. Este calor puede producir caracterización en el ánodo y derretimiento.

12.1.4.2 Filtros y monocromadores.

Por lo general los haces de rayos X producidos con un tubo son policromáticos. Sin embargo, para realizar el análisis de materiales por dispersión de rayos X, necesitamos un haz monocromático que nos haga posible asociar una sola reflexión de Bragg con cada familia de planos cristalinos. Por lo tanto, es necesario seleccionar una sola longitud de onda de aquellas emitidas por el tubo. Naturalmente se seleccionará la más intensa.

Existen dos técnicas comunes utilizados para resolver este problema:

- I. Un filtro: Esto consiste en una hoja delgada de un material que absorbe todas las radiaciones emitidas con longitudes de onda por debajo de la que se desea seleccionar.
- II. El monocromador de cristal: Este es un corte de un solo cristal con respecto a una familia de planos específicos. Este cristal está orientado de tal forma que se tenga la familia de planos elegida en la posición de Bragg para la longitud de onda que se desea seleccionar, esto significa que solo los fotones que tengan esta longitud de onda sean difractados. El resultado es un haz monocromático.

12.1.4.3 Detectores.

12.1.4.3.1 Película fotográfica.

Los rayos X reducen los halogenuros de plata de la misma forma que la luz, por lo tanto, se pueden producir imágenes en películas fotográficas. Estas películas fueron



los primeros detectores de rayos X, utilizados por Röntgen para mostrar la existencia de la radiación X.

12.1.4.3.2 Detectores de gas.

Los detectores de gas basan su funcionamiento en la medición de las corrientes eléctricas producidas por la ionización de los átomos en un gas irradiado por un haz de rayos X. Los rayos X alcanzan la cámara llena con gas a través de la ventana. El voltaje aplicado entre la cámara, que está constituido por el cátodo y el ánodo (localizado en el centro de la cámara). Los electrones son atraídos hacia el ánodo donde la corriente eléctrica resultante es medida.

12.1.4.3.3 Detectores sólidos.

Existen diferentes detectores sólidos con diferentes principios de funcionamiento:

- Pantallas fluorescentes.
- Cámaras de detección con dispositivos de carga acoplada.
- Detectores de centelleo.

12.1.5 Interpretación de resultados.

12.1.5.1 Identificación de fases.

La naturaleza y las posiciones de los átomos tienen un efecto directo en la intensidad de las señales de difracción. De igual manera, las distancias interplanares, y por ende las posiciones de las difracciones de Bragg, están fuertemente relacionados con los valores de los parámetros de la celda. Esto demuestra que la lista de las intensidades relativas y las distancias interplanares son una característica específica para cada fase cristalina. La identificación de las fases cristalinas se logra comparando los pares $(d_i I_i)$, compuestos por las distancias interplanares y las intensidades relativas obtenidas por cada señal de difracción del



patrón experimental con un archivo que contiene una lista de cada fase documentada ("Powder Diffraction File" (PDF)).

12.1.5.2 Determinación del tamaño de cristalito.

12.1.5.2.1 Método de Williamson-Hall.

En 1953, Williamson y Hall sugirieron un método simple que considera el tamaño limitado de los cristales y la presencia de distorsiones cristalográficas que llevan a una distribución Lorentziana de intensidades.

El producto de la convolución de dos funciones Lorentzianas es una función Lorentziana y, adicionalmente, la amplitud residual es la suma de las amplitudes elementales causadas por cada uno de estos efectos. Si denotamos a β_p como la amplitud pura y a β^T y β^D como las amplitudes relacionadas al tamaño y al microestrés respectivamente, obtenemos:

$$\beta_p = \beta^T + \beta^D$$

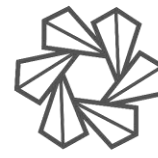
Por lo tanto:

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta} + \eta \tan \theta$$

O:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

Si graficamos $(\beta \cos \theta / \lambda)$ con respecto a $(\sin \theta) / \lambda$, obtenemos una línea recta con un intercepto en el igual al inverso del tamaño del cristalito y una pendiente igual al valor del microestrés. Esta gráfica es conocida como la gráfica de Williamson-Hall^[104].



12.2 ESPECTROSCOPIA UV-Vis.

La espectroscopía óptica está basada en la relación de frecuencia de Bohr-Einstein.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

Esta relación enlaza los estados energéticos atómicos o moleculares E_i con la frecuencia ν de la radiación electromagnética. La constante de proporcionalidad h es la constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$). En espectroscopía, es apropiado usar el número de onda $\tilde{\nu}$ en lugar de la frecuencia.

La radiación absorbida o emitida con frecuencia ν o el número de onda $\tilde{\nu}$ puede ser asignado a diferencias a la diferencia de niveles energéticos:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = T_2 - T_1$$

Para la espectroscópica de absorción en la región ultravioleta (UV) y visible (Vis), el rango puede ser establecido de los 10-400 nm y de los 400-700 nm respectivamente.

Principios físicos.

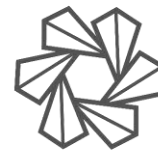
12.2.1 La ley de Bouguer-Lambert-Beer.

La ley de Bouguer-Lambert-Beer forma la base física-matemática de la absorción de luz en gases y soluciones en la región UV-Vis y la región IR.

$$I_g \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} = I_g \left(\frac{100}{T(\%)} \right)_{\tilde{\nu}} \equiv A_{\tilde{\nu}} = \varepsilon_{\tilde{\nu}} \cdot c \cdot d$$

Donde:

$A_{\tilde{\nu}} = I_g \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}}$ Es la absorbancia,



$T_{\tilde{\nu}} = \frac{I}{I_0} \cdot 100$ En porcentaje es la transmitancia,

$\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ Es el coeficiente de extinción decadente molar.

I_0 Es la intensidad de la luz de la luz monocromática entrando a la muestra e I es la intensidad de la luz que emerge de la muestra; c es la concentración de la sustancia absorbente y d es la longitud del camino óptico de la muestra en cm.

Reordenando la ley de Bouguer-Lambert-Beer obtenemos:

$$\varepsilon_{\tilde{\nu}} = \frac{A_{\tilde{\nu}}}{c \cdot d}$$

El coeficiente de extinción decadente molar es una cantidad característica de la sustancia que también depende del número de onda o la longitud de onda.

El funcional de correlación entre $\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ y el número de onda $\tilde{\nu}$ es llamado el espectro de absorción del compuesto. Ya que el coeficiente de extinción puede variar en varios órdenes de magnitud dentro del espectro de absorción, se puede utilizar el valor logarítmico $\log \varepsilon = f(\tilde{\nu})$ puede ser utilizado en lugar de $\varepsilon = f(\tilde{\nu})$ para graficar el espectro de absorción. Esta ley es válida para concentraciones de hasta $c \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Sin embargo, en la aplicación de la ley de Bouguer-Lambert-Beer en espectroscopía y realizar mediciones en cubetas de cuarzo o vidrio óptico especial, parte de la luz se pierde a través de la reflexión de las superficies de las cubetas. A fin de que se elimine la fuente de error, se utiliza una medida de referencia en una cubeta con el mismo camino óptico y el solvente de la solución muestra^[105].

12.2.2 Método de Tauc.

La forma del espectro de absorción de UV-Vis puede ayudarnos a distinguir entre las transiciones energéticas a través del análisis de Tauc. Este método muestra la



dependencia entre la fuerza de absorción en la diferencia entre la energía fotónica y la brecha energética a través de la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Donde:

h = es la constante de Planck.

ν = es la frecuencia del fotón.

α = coeficiente de absorción.

E_g = es la brecha energética.

A = constante de proporcionalidad.

El valor del exponente denota la naturaleza de la transición electrónica, sea directa o indirecta, o permitida o prohibida.

Tabla 19. Exponentes para el análisis por Tauc con respecto al tipo de transición electrónica.

Tipo de transición	Exponente.
Transición directa permitida.	$n = 1/2$
Transición directa prohibida.	$n = 3/2$
Transición indirecta permitida.	$n = 2$
Transición indirecta prohibida.	$n = 3$

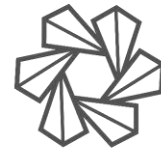
El procedimiento básico para el análisis por Tauc se basa en adquirir los datos de absorbancia para la muestra a analizar. Al graficar $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $h\nu$ y examinar los diferentes valores de n para comparar el que provee el mejor acoplamiento de los datos y por lo tanto identificar el tipo correcto de transición.



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

Para seleccionar y justificar la región lineal que utilizaremos para extrapolar el valor de la brecha energética, debemos comprender las razones para estas desviaciones inferiores y superiores del comportamiento lineal. En el extremo de baja energía, la desviación de la linealidad puede ser asociada con los estados de absorción de los defectos que están cerca del borde de la banda. Este fenómeno es conocido como “cola de Urbach”. Estos estados son usualmente descritos por una función exponencial, correspondiente a una distribución típica de la densidad de estados, los cuáles son evidentes en el comportamiento de absorción. En el extremo de alta energía, la saturación disponible de los estados de transición es responsable de una nivelación de la fuerza de absorción en la mayoría de los espectros^[106].

12.2.3 Espectrofotómetros.

Los principios básicos de la construcción de fotómetros y espectrofotómetros es la misma, consisten en una fuente de luz, un monocromador o filtro, un compartimiento para la cubeta, el detector y un amplificador con un dispositivo indicador.

En los espectrofotómetros, la luz medida se divide (dispersa) en sus longitudes de onda constituyentes por un prisma o un monocromador de rejilla. Con una lámpara de deuterio para la región UV y una de tungsteno para la región visible, el instrumento permite la variación continua de la medición de la longitud de onda sobre todo el espectro. Estos son denominados espectrómetros dispersivos. La mayoría de los aparatos cubren el rango entre los 190 y los 900 nm^[107].

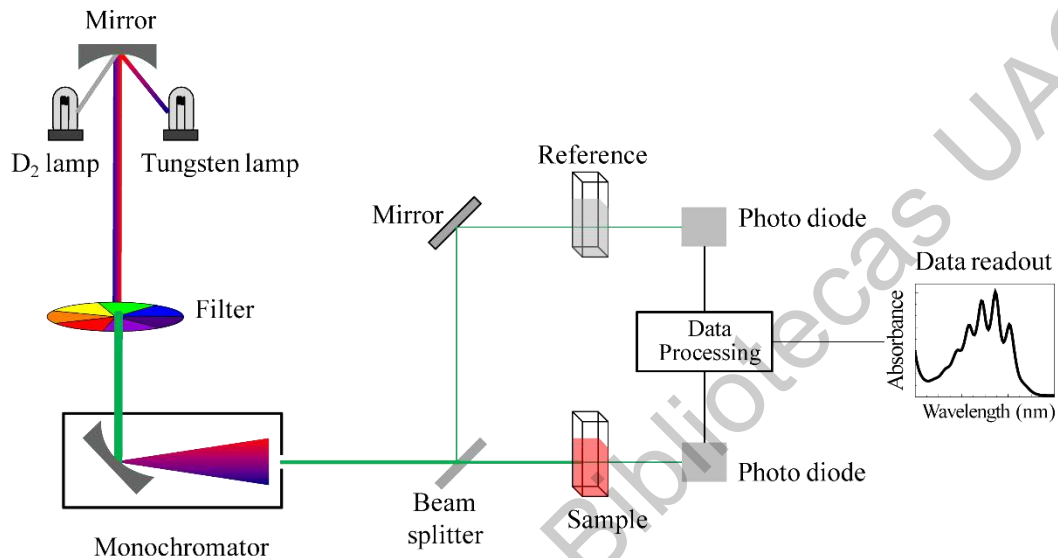


Figura 4. Esquema del arreglo óptico típico para un instrumento de espectroscopía UV-Vis convencional.

12.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (“Scanning Electron Microscopy” (SEM)) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para la examinación y análisis de la morfología de la microestructura y la caracterización de la composición química. Las imágenes obtenidas a través de esta microscopía son obtenidas a través del escaneo de un haz de electrones de alta energía en la superficie de la muestra. Esta microscopía es utilizada para la caracterización de materiales puesto que provee información acerca de la superficie, la composición y defectos^[108].

12.3.1 Principios físicos.

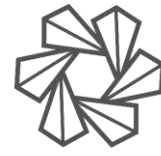
Para el funcionamiento de esta microscopía, los electrones de un cátodo (Termiónico, Schottky o de emisión de campo) son acelerados a través de una diferencia de voltaje entre los electrodos que puede ir desde los 0.1 keV hasta los



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

50 keV. El rango entre 0.1 y 5 keV es conocido como microscopía electrónica de barrido de bajo voltaje.

12.3.1.1 Interacción espécimen-haz.

La formación de imágenes en el SEM es dependiente de la adquisición de señales producidas de la interacción entre un haz de electrones y el espécimen a analizar. Estas interacciones pueden ser divididas en dos grandes categorías: Interacciones elásticas e interacciones inelásticas.

Las interacciones electrónicas resultan de la deflexión de los electrones incidentes por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de las capas exteriores con energía similar. Este tipo de interacción está caracterizada por la pérdida energética despreciable durante la colisión y por un cambio direccional con un ángulo amplio del electrón dispersado. Los electrones incidentes que son dispersados elásticamente a través de un ángulo mayor de 90° son llamados electrones retrodispersados y nos entregan una señal útil para el mapeo y la creación de la Figura de la muestra.

Las dispersiones inelásticas ocurren a través de una gran variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, y resultan en la transferencia energética del haz principal hacia el átomo. La cantidad de energía perdida depende en la excitación singular de los electrones o si es una excitación colectiva y en la energía de enlace del electrón y el átomo. Como resultado la excitación de los electrones del espécimen durante la ionización de los átomos nos lleva a la generación de electrones secundarios. Aunados a estas señales que son utilizadas para la formación de la Figura, existen un número de señales producidas cuando un haz de electrones incide en la muestra, incluyendo la emisión característica de rayos X, electrones Auger, y catodoluminiscencia^[109].

12.3.2 Instrumentación^[110].

Además de los componentes principales como son la columna de electrones, la cámara del espécimen y el sistema de control computacional, los instrumentos SEM también pueden incluir detectores de electrones secundarios y retrodispersados, espectrómetros de dispersión de energía de rayos X, detectores de bajo vacío, detectores de difracción de electrones retrodispersados, etc. Estos aditamentos pueden no ser necesarios para el mapeo básico, pero juega una parte importante en aplicaciones más demandantes para esta espectroscopía.

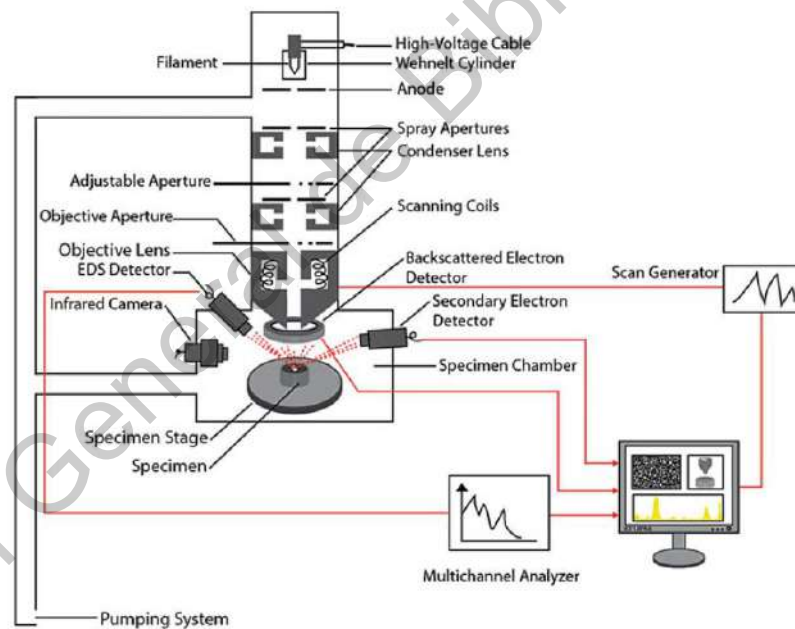


Fig. 2.2 Schematic showing construction and working of various components located within the electron column and specimen chamber of the SEM

Figura 5. Esquema de la configuración de los componentes utilizados en SEM.

12.3.2.1 Columna de electrones.

La columna de electrones del SEM es el cuerpo cilíndrico ubicado encima de la cámara del espécimen. La columna de electrones contiene la pistola de electrones,



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

dos o más lentes, bobinas de escaneo, un condensador y las aperturas de objetivos dentro del cuerpo. La cámara de electrones se mantiene bajo vacío todo el tiempo.

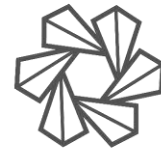
12.3.2.1.1 Pistola de electrones.

La parte superior de la columna está ocupada por el ensamblaje del cátodo y los electrodos asociados a la pistola de electrones, las cuales están conectadas hacia la fuente de voltaje (30-40 kV). La pistola de electrones sirve como la fuente de electrones que puede variar en magnitud y aceleración. La función primaria de la pistola de electrones es generar electrones los cuáles son acelerados hacia abajo a través de la columna en virtud de la diferencia de potencial que existen dentro de la pistola. La fuerza por la que los electrones viajan a través de la columna depende en el voltaje de aceleración utilizado, el cuál puede variar en un equipo convencional desde los 2 hasta los 30 kV dependiendo de tipo de muestra a examinar, la naturaleza del análisis, y la información requerida.

La pistola de electrones opera en el vacío para evitar la dispersión de los electrones emitidos. Cuatro tipos importantes de pistolas de electrones son: pistola de filamento de tungsteno, de emisor de LaB_6 , emisor de campo de Schottky, y emisor de campo frío. Idealmente, una pistola de electrones produce un haz de electrones estable con un alta luminosidad, fuente de tamaño fina, buena estabilidad del haz, y poca dispersión energética. Basado en estos criterios, las pistolas mencionadas previamente muestran una variación considerable en su desempeño.

12.3.2.1.2 Lentes electromagnéticos.

El sistema óptico electrónico en SEM consiste en lentes electromagnéticas, aperturas, estigmadores y bobinas de escaneo. La función principal de estos componentes es la de formar una probeta fina de electrones que escanee el área de interés en el espécimen en la forma de una trama. Las lentes electromagnéticas utilizadas en SEM no forman imágenes de la forma convencional. Las lentes en



SEM son utilizadas para demagnificar el haz de electrones enfocado generado por la pistola de electrones. Esta demagnificación o reconvergencia es inicialmente llevado a cabo por dos lentes condensadoras seguidas por la formación de una probeta fina en la superficie de la muestra y una lente final denominada lente objetivo. Las lentes electromagnéticas son análogas a las lentes de convección delgada utilizadas para enfocar la luz visible en la microscopía óptica.

12.3.2.2 Cámara del espécimen.

La cámara del espécimen está localizada en la base de la columna de electrones y se encuentra bajo vacío durante la operación del SEM. El vacío no es tan alto como el de la cámara. En esta parte se encuentra el portaobjeto de la muestra, el sujetador de la muestra, la cámara de bloqueo (opcional), la cámara CCD (“Coupled Charge Device”), y múltiples detectores utilizados para el mapeo de igual manera que para el análisis microquímico.

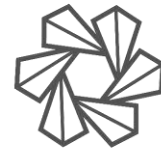
12.3.3 Imágenes obtenidas por SEM.

12.3.3.1 Resolución de Figura.

El límite de resolución está definido como la distancia entre dos objetos más pequeña distinguible. La máxima magnificación útil más allá de la que ya no se pueden reconocer más detalles, está determinado por el poder de resolución del microscopio. La ecuación a continuación es utilizada para conocer la magnificación útil típica de un microscopio.

$$\text{Magnificación útil} = \frac{\text{Resolución del ojo humano}}{\text{Resolución del microscopio}}$$

Para un microscopio electrónico de barrido convencional la magnificación útil es típicamente de $\left(\frac{200 \mu\text{m}}{1 \text{nm}}\right) = 200,000\text{X}$.



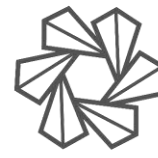
12.3.3.2 Formación de Figura.

El instrumento de SEM puede considerarse compuesto por tres componentes principales: La columna de electrones, la cámara del espécimen, y los controles electrónicos/computacionales. Estos serán analizados con más detalle posteriormente. En general, la columna de electrones consiste en una pistola que genera un haz de electrones. Las lentes electromagnéticas ubicadas dentro de la columna concentran el haz en una probeta de diámetro pequeño. Las bobinas de escaneo en la columna traman la probeta sobre la superficie de la muestra presente en la cámara que está localizada en el final de la columna. La pistola, la columna, y la cámara del espécimen son mantenidas bajo vacío para permitir la generación del haz de electrones y su direccionamiento. Los electrones en el haz penetran algunos micrones de la superficie de la muestra, interactúa con los átomos y generan una variedad de señales tal como electrones secundarios y retrodispersados y rayos X característicos, los cuáles son recolectados y procesados para obtener imágenes y la composición de la superficie de la muestra. La resolución lateral máxima de la Figura obtenida por SEM corresponde al diámetro de la sonda electrónica.

12.3.4 Información obtenida utilizando SEM.

La microscopía electrónica de barrido es utilizada para visualizar los detalles micro y nanoestructurados de la superficie en un gran rango de materiales. Dichos materiales pueden ser conductivos o no conductivos ya sea en sólido o en polvo y pueden ser examinados en su estado natural, o en condiciones preparadas (seccionadas, recubiertas, pulidas, desgastadas, etc.). Esta microscopía tiene la capacidad de examinar materiales en seco o húmedos. Un equipo SEM equipado con una pistola de emisión de campo puede distinguir características superficiales con una resolución espacial lateral de hasta un nanómetro.

La información microquímica es obtenida utilizando un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (“Energy Dispersive Spectrometer” (EDS)) incorporado al



SEM. La información elemental cualitativa y cuantitativa de las características microestructurales pueden ser obtenidas con un límite de detección de aproximadamente 0.2-0.5 % en peso.

El haz de electrones en SEM puede penetrar hasta algunos micrones en la muestra dependiendo de la densidad de la muestra, el voltaje de aceleración del haz, etc.

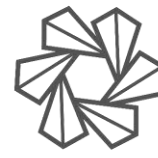
Podemos obtener una gran cantidad de información:

- La morfología (Tamaño de grano, tamaño del precipitado, dimensión, textura y fracción volumétrica) a través del mapeo por electrones secundarios.
- La topografía superficial (distribución/arreglo de características en la superficie de la muestra, defectos, grietas, huecos) utilizando mapeo por electrones secundarios.
- El número atómico o composición de contraste, fronteras de grano, dominios materiales magnéticos utilizando electrones retrodispersados.
- Microanálisis, identificación y cuantificación elemental, escaneos de línea, mapas de rayos X. (Utilizando EDS).
- Mapas de Kikuchi de muestras en bulto, orientación cristalina de los granos, identificación de fases por medio de difracción de electrones retrodispersados.
- Tamaño de poro/forma/distribución en minerales o muestras orgánicas a través de técnicas de criogenización.

12.3.5 Fortalezas y limitaciones de la técnica^[111].

Fortalezas:

- Se pueden analizar una gran variedad de muestras.
- Preparación relativamente sencilla y rápida de la muestra.
- Facilidad de uso y amigable al usuario con equipo automatizado.



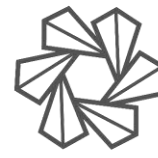
- Mapeo rápido, resultados rápidos, análisis eficientes con respecto al tiempo, y rápidos tiempos de respuesta.
- Interpretación considerablemente fáciles.
- Grandes profundidades de campo.
- Capacidad de análisis microquímico desde el Be hasta el U.
- Las muestras pueden estar mojadas o secas.
- No destructivo (Dependiendo de la intensidad del haz de electrones).
- Alta resolución espacial (1 nm) en equipos modernos.
- Buena técnica complementaria.
- Diferentes modos de análisis, por mapeo, espectroscopía y de difracción de electrones.
- Asequibilidad, y disponibilidad comparado con otras técnicas más caras.

Limitaciones:

- El tamaño de muestra es limitado.
- Las muestras son sólidas.
- El detector de EDS no puede identificar H, He o Li.
- Pobre límite de detectabilidad de elementos (con EDS) comparado con otros métodos analíticos.
- Las muestras necesitan ser examinadas bajo vacío.
- El instrumento típicamente requiere un espacio de instalación de 5X5 m.
- Las muestras no conductivas necesitan ser recubiertas.

12.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) hace incidir un haz de electrones a una muestra o especie, los electrones transmitidos a través de la muestra son focalizados y replicados en una imagen, la imagen de estos



electrones transmitidos puede aumentarse cerca de 10,000 veces por lo que pueden llegar a observarse microestructuras de manera directa^[112].

Esta técnica de caracterización ha encontrado un uso recurrente a la hora de estudiar materiales nanoestructurados, ya que pocas técnicas llegan a la resolución requerida para llegar a analizar con detalle las estructuras de estos materiales.

12.4.1 Principios físicos.

Las técnicas de microscopías electrónicas tuvieron sus orígenes a partir de la teoría de Louis de Broglie en 1925 donde propone que el electrón tiene un comportamiento dual onda-partícula^[113], posteriormente se llevaron a cabo experimentos para fabricar “lentes electrónicas”, no fue hasta finales de los años 30 cuando el primer TEM fue propiamente fabricado, producido por Siemens und Haske^[114].

La formación de imágenes por la transmisión de electrones atiende a un fenómeno de difracción, despreciándose así otros fenómenos como la reflexión y la absorción. Un microscopio de transmisión de electrones moderno puede ser simplificado a un sistema de tres lentes; un lente objetivo, un lente intermediario y un lente proyector. Estos lentes en la práctica están conformados por subsistemas con diferentes componentes^[115].

La resolución o distancia δ que puede ser visualizada por un microscopio óptico convencional puede conceptualizarse por la ecuación:

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin\beta} \quad (15)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, μ el índice de refracción del medio, y β el semi-ángulo de colección de los lentes magnificadores. Para un microscopio



óptico que utiliza luz visible λ se encuentra alrededor de los 550 nm, por lo que la resolución de un buen microscopio óptico puede llegar hasta 0.3 micrómetros (aproximando μ sin β a una unidad). 0.3 micrómetros equivalen a mil veces el diámetro de los átomos. Para el estudio de materiales nanoestructurados se necesita una resolución mayor para poder apreciar detalles con precisión.

Utilizando el principio propuesto por de Broglie, la longitud de onda de los electrones depende de su energía (E), por lo que λ puede ser aproximado a:

$$\lambda = \frac{h}{(2 m_0 eV)^{1/2}} \quad (16)$$

Por lo que un electrón con 100 keV de energía tendría un λ de aproximadamente 4 pm, lo cual es mucho más pequeño al diámetro de un átomo^[116]. Se tiene que recalcar que en la ecuación anterior la longitud de onda es un inverso del potencial V, por lo que al aumentar el potencial de aceleración se disminuye la longitud de onda (se aumenta la resolución) y esto puede hacerse en todo momento mientras se realiza el análisis.

Actualmente no se ha conseguido fabricar lentes electrónicos capaces de aprovechar toda la resolución que un microscopio electrónico es capaz de ofrecer, sin embargo, la resolución que los TEM modernos son capaces para el estudio de materiales nanoestructurados.

En la Figura 1 se esquematiza cómo se obtiene una imagen y un patrón de difracción a partir de la transmisión de electrones por TEM. Las componentes principales que conforman a un TEM son:

- Sistema de radiación, conformado por un cañón de electrones (o fuente de electrones) y un lente magnético.

- Porta muestras.
- Sistema de registro.
- Sistema de vacío.

Para llevar a cabo una medición una especie con dimensiones cercanas a 3 mm de diámetro y 1 μm de grosor es posicionado en el porta muestras, una atmosfera de alto vacío de aproximadamente 10^{-5} Pa se mantienen dentro de la cámara. Para obtener imágenes nítidas se necesitan especies con grosores muy pequeños, por lo que un pretratamiento de las muestras es en ocasiones necesario, entre estos tratamientos se encuentra el microtomo, la molienda por iones de argón.

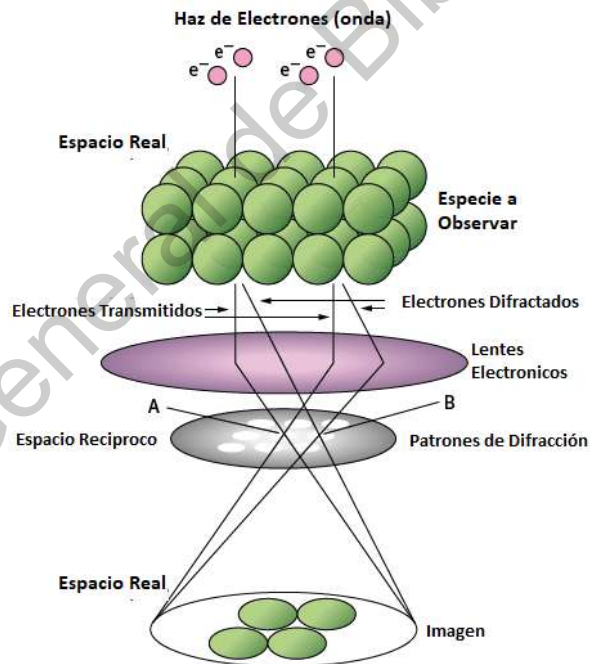
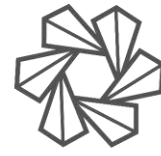


Figura 44. Representación esquemática de una imagen y patrón de difracción obtenido por la transmisión de electrones. Modificada de [\[117\]](#).

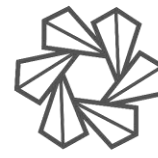


12.4.2 Generalidades del equipo.

En general se discute acerca de 4 limitaciones que presenta esta técnica de caracterización. Dichas de manera breve estas limitaciones atienden a:

- La porción de la especie que puede ser observada es muy pequeña, por lo que la técnica es buena para dar información específica de una sección del material, pero falla al otorgar información general acerca del material. Por lo que esta técnica debe ser complementada con otras que puedan ofrecerte un entendimiento amplio de tu especie, como la microscopía electrónica de barrido.
- La interpretación de las imágenes debe hacerse con sumo cuidado, ya que se obtienen imágenes en 2D de materiales en 3D. Si se falla en llevar a cabo este razonamiento es probable caer en conclusiones erróneas acerca de la morfología del material. Una estructura puede estar solapada con otra ya que solo podemos observar un plano a la vez.
- La energía con la que se hace incidir a los electrones a través de la muestra en ocasiones alcanza niveles que dañan a la especie misma, principalmente en polímeros y cerámicos. El daño que puede producir la técnica sobre la especie a analizar establece limitaciones sobre lo que puede ser observado.
- Para poder obtener imágenes claras de las especies a estudiar estas deben tener un grosor lo suficientemente pequeño para que puedan atravesar la mayor cantidad de electrones a través de ella, por lo que muestras con grosores menores a 100 nm son idóneas para esta técnica. Como ya se ha mencionado, esto conlleva a que las muestras necesiten en ocasiones un pretratamiento antes de ser analizadas.

Actualmente los equipos TEM son fabricados de tal forma que se puedan realizar tanto análisis de imágenes en el espacio real como patrones de difracción en el



espacio recíproco. Esto permite a los operadores a alternar entre una técnica y otra durante el mismo proceso de análisis en la especie.

12.4.3 Información obtenida por TEM.

- Se puede obtener información acerca del perfil de la muestra, como su tamaño y su morfología.
- Se pueden analizar desordenes en los arreglos atómicos, como dislocaciones, defectos, superficies e interfases.
- Se puede conocer datos acerca de la estructura cristalina, el arreglo de átomos o el grupo espacial.

12.5 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos equis, EDX o EDS, es un método diseñado para el análisis de la composición de la muestra. Se basa en medir las energías características provenientes de los rayos x de una región determinada. Esta técnica se usa con el objetivo de hacer un análisis cualitativo de la composición atómica de una muestra, así también como llevar a cabo un análisis cuantitativo de dichas especies atómicas^[118].

Un análisis de EDS puede llevarse a cabo haciendo incidir un haz de electrones a una región específica de un material espécimen determinado, los electrones provenientes de este haz colisionarán con los electrones de las especies atómicas de la muestra y su interacción generará una radiación por rayos x específica de dicha especie.

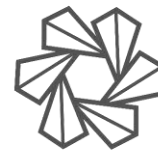
Debido a que se necesita una fuente de electrones, y una cámara de vacío, esta técnica puede realizarse con el arreglo de componentes que poseen las



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

microscopías electrónicas, por lo que es posible realizar un análisis por EDS en un SEM o un TEM, sin necesidad de cambiar de equipo.

12.5.1 Principios físicos.

Las emisiones de rayos X son la señal secundaria más importante que puede ser generada por una especie, a partir de los rayos X se pueden caracterizar los elementos que constituyen a la muestra a analizar por lo que se obtiene un análisis cualitativo, pero además a partir de estas señales también se puede estimar la cantidad en la que estos elementos se encuentran presentes en la muestra, por lo que a su vez es un análisis cuantitativo.

Los rayos X que son analizados para esta técnica son llamados “rayos X característicos” y son producidos después de que un haz de electrones penetra las bandas externas de un elemento e interactúa con los electrones de las bandas más cercanas al núcleo. Si el haz de electrones externo interactúa con la suficiente fuerza con los electrones de las capas internas de la especie atómica se lleva a cabo un fenómeno de ionización, es decir, los electrones son desplazados del núcleo al momento de la colisión dejando un hueco en las bandas electrónicas internas del átomo quedando este en un estado excitado^[119].

El átomo ionizado busca regresar a su estado basal llenando el hueco de sus capas electrónicas internas utilizando un electrón de las capas electrónicas externas. Esta transición electrónica tiene como consecuencia un desprendimiento de energía que resulta o en un rayo x o en un electrón Auger. Para ambos casos, la energía que se desprende es característica del átomo del que proviene.

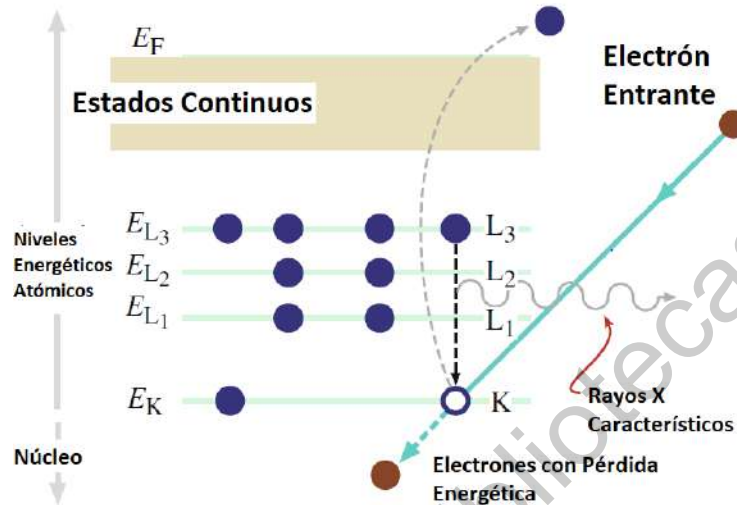


Figura 45. Proceso de ionización y producción de rayos x característicos. Modificada de [120.]

La energía de los rayos X característicos depende de la transición energética de la que provenga, en general cuando proviene de una transición del orbital L al K ese rayo X característico es llamado $K\alpha$, cuando es de una transición del orbital M al orbital K es llamada $K\beta$. La Ilustración 3 engloba todas las transiciones energéticas y la respectiva nomenclatura de sus rayos X característicos.

Cuando los rangos de detección del detector del EDS van desde los 0 hasta los 40 keV, los picos $K\alpha$ pueden ser usados para detectar desde el Be hasta el La. Los picos $L\alpha$ son usados para detectar compuestos más pesados que el Cu [121]. Un software computacional se encarga de diferenciar estas transiciones y catalogar de qué elemento provienen.

La resolución de un análisis EDS está en 150 eV por lo que las estructuras electrónicas no pueden ser detectadas por este método. Por otro lado, con esta técnica se obtiene poco ruido de fondo, por lo que los análisis de composición de las muestras son favorables para elementos pesados.

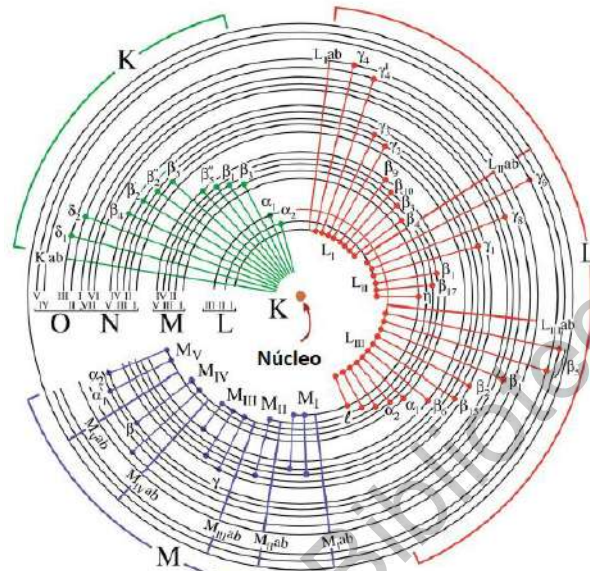


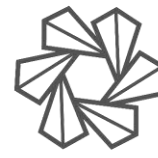
Figura 46. Posibles transiciones electrónicas para rayos X característicos K, L y M., no todas son detectables en TEM. Modificada de [121].

12.5.2 Generalidades del equipo.

Para obtener un análisis cualitativo preciso con EDS se depende de un par de factores. Debido a que la posición energética de cada pico de rayos X que se detecte es sumamente importante el equipo debe estar correctamente calibrado para poder identificar elementos de manera correcta. Esta calibración debe ser capaz de otorgar 10eV de precisión para energías mayores a 1 keV.

Otro concepto que debe tenerse claro al realizar esta técnica son las familias de picos de rayos x. Cuando la energía del haz supera la energía de ionización para un orbital, todas las posibles transiciones de ese orbital toman importancia. Estas familias se vuelven más complicadas de analizar con forme se aumenta la complejidad del elemento, es decir, a mayor número atómico [122].

Para las calibraciones se utiliza una especie de Ni, tal como NiO, donde ya se tiene estandarizado las mediciones que debe recibir un equipo EDS, bien calibrado, la



eficiencia del detector se mide en cuentas por segundo o cps. Esta eficiencia también está relacionada al grosor de la especie que se esté analizando, por la corriente de la prueba y por el ángulo de colección del detector^[123].

Con la técnica EDS es posible mapear el compuesto para crear imágenes que den información acerca de la composición de la muestra, esto se ha logrado gracias a los avances en la composición, permitiendo coleccionar rayos X en múltiples canales, a esta técnica de mapeo se le conoce como spectrum imaging (SI por sus siglas en inglés). SI colecciona un espectro completo para cada pixel en una imagen digital^[124].

12.5.3 Información que puede ser obtenida por EDS.

- Permite la identificación elemental de una muestra a través de una identificación de los rayos X característicos provenientes de una región en específico de la especie.
- Se puede llevar a cabo tanto análisis cualitativos como cuantitativos de los elementos que componen una muestra.
- Es posible realizar mapeos para formar imágenes que otorguen información tanto de la morfología como de la composición de una especie. Estos mapeos pueden generar matrices de datos en 3D, por lo que no solo se puede llegar a conocer la composición de la superficie de la muestra sino también de las capas internas usando un STEM.

12.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

12.6.1 Principios físicos.

12.6.1.1 Efecto Raman.

El efecto Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz en los enlaces químicos de la muestra. Debido a las vibraciones en los enlaces químicos esta interacción



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



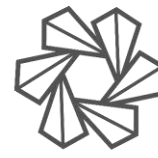
DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

causa un cambio específico en parte de la luz retrodispersada lo que resulta en el espectro Raman único.

12.6.1.2 Dispersión Raman.

Antes de entender la dispersión Raman tenemos que comprender la dispersión elástica de los electrones. En el proceso de dispersión, la luz interactúa con la molécula y la distorsiona (polarización) la nube electrónica alrededor del núcleo para formar un estado de tiempo de vida corta (un estado virtual). Este estado tiene una vida corta debido a que es altamente inestable y el fotón incidido es rápidamente irradiado de nuevo. De manera que, si solo la nube electrónica es distorsionada en este proceso, los fotones son emitidos con la misma frecuencia que la radiación incidente. Este proceso de dispersión es conocido como dispersión elástica y es un proceso dominante. Este proceso de dispersión elástica es conocido de igual forma como dispersión de Rayleigh.

Sin embargo, si el movimiento nuclear es inducido durante el proceso de dispersión durante el proceso de dispersión, la energía será transferida ya sea del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado. Este proceso es la dispersión inelástica y la energía del fotón dispersado es diferente al del fotón incidente por una unidad vibracional. Este fenómeno es conocido como dispersión Raman. Inherentemente es un fenómeno débil y solo cada uno de $10^6 - 10^8$ de los fotones dispersados corresponden a una dispersión Raman. Sin embargo, con los láseres y microscopios modernos se puede hacer incidir una alta densidad de poder a muestras muy pequeñas. El proceso de dispersión Raman desde el estado vibracional fundamental m lleva a la absorción de energía por la molécula y su promoción a un nivel energético vibracional excitado mayor n . A este proceso se le conoce como dispersión Stokes. No obstante, debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden estar presentes inicialmente en un estado excitado. La dispersión desde estos estados al estado fundamental m es llamada dispersión de Anti-Stokes



e involucra una transferencia de energía de la molécula al fotón dispersado. La intensidad relativa de estos dos procesos depende de la población de los estados varios de la molécula y a las reglas de selección de simetría.

Comparado con la dispersión de Stokes, la dispersión de anti-Stokes será débil y, en general, será más débil mientras mayor sea la energía vibracional como consecuencia de la disminución de la población de estados vibracionales excitados. Además, la dispersión de anti-Stokes se incrementará relativamente a la dispersión de Stokes conforme se eleve la temperatura.

12.6.2 Espectro Raman.

El espectro Raman es una huella digital única de un material. Puede proveer información cuantitativa y cualitativa. La bandas desplazadas a longitudes de onda menores (desplazadas al azul <532 nm) y son llamadas bandas Raman anti-Stokes y aquellas desplazadas a longitudes de onda mayores (desplazadas al rojo >532 nm) son llamadas de bandas Raman de Stokes. Usualmente, las intensidades de las bandas Raman Stokes son más intensas y por lo tanto son las utilizadas para un análisis cuantitativo y cualitativo. Además de la distribución de la composición química, de igual manera podemos determinar más propiedades del espectro Raman:

- La intensidad de los picos nos da información de la cantidad de un compuesto específico.
- El desplazamiento de los picos nos ayuda a identificar estados de estrés y tensión.
- El ancho de las señales está fuertemente asociado al grado de cristalinidad.
- El estado de polarización provee información acerca de la simetría del cristal y su orientación.



12.6.2.1 Dispersiones Raman/Señales Obtenidas.

El espectro Raman va desde número de onda de los 10 cm^{-1} a los 4000 cm^{-1} . Para moléculas orgánicas de los $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Y opera en el rango del visible: $380\text{-}750 \text{ nm}$. Las dispersiones Raman de vibraciones moleculares causan un cambio en la polarizabilidad. Las dispersiones intensas de Raman ocurren de vibraciones simétricas lo que inducen una gran distorsión de la nube electrónica.

La posición de los picos muestra modos vibracionales específicos para cada vibración molecular o vibración de la red. Los mismos grupos funcionales mostrarán un corrimiento en los picos (desplazamiento de su posición original) derivado de la interacción con sus vecinos próximos por eso se dice que el espectro Raman muestra la “huella molecular” de la muestra analizada.

12.6.2.2 Evaluación de la magnitud del estrés residual.

Bajo la adición de presión o estrés, la estructura cristalina es distorsionada. Los picos Raman corresponden a una estructura cristalina o vibración molecular de una sustancia y sufrirán un corrimiento bajo deformación por tensión o por tensión compresiva.

El cambio en la posición del pico con respecto al corrimiento generado por el estrés es proporcional a la magnitud del estrés ejercido por lo que es posible determinar la magnitud de dicho estrés de manera cuantitativa. P.E. El estrés del silicón = $-250 \text{ MPa} \times \Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ bajo un campo de estrés isotrópico biaxial.

12.6.3 Instrumentación.

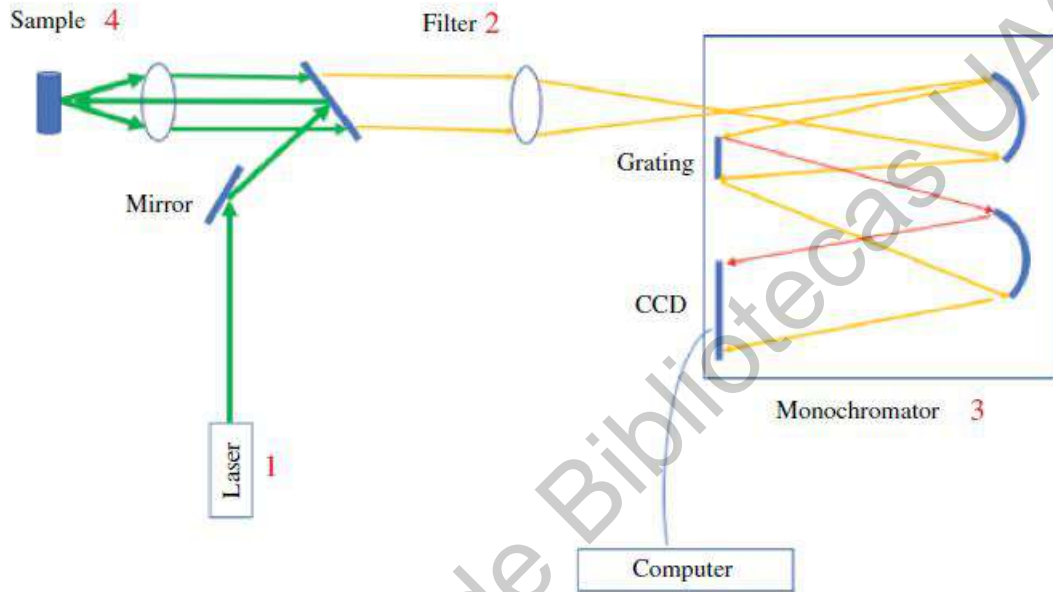


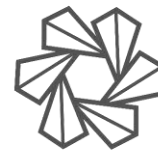
Figura 6. Diagrama simplificado de los componentes básicos de un espectrómetro dispersivo Raman.

12.6.3.1 Resolución espacial.

La resolución espacial de un microscopio de campo ancho al igual que de un microscopio confocal está influenciado por la apertura numérica (AN) del objetivo y la longitud de onda de excitación. Además, la resolución espacial puede ser evaluada en términos de la resolución lateral (en la dirección x-y) y la resolución de profundidad (dirección z).

12.6.3.1.1 Resolución lateral.

La resolución lateral teórica de un sistema de microscopio puede ser estimado a través del criterio de Rayleigh. Para un microscopio confocal con una gran apertura numérica, la resolución lateral es proporcional a λ/AN . Un microscopio confocal de análisis Raman puede llegar a una resolución lateral de 250 – 300 nm.



12.6.3.1.2 Resolución de profundidad.

La resolución de profundidad de un microscopio confocal es proporcional a λ/AN^2 .

Un microscopio confocal de análisis Raman puede tener hasta una resolución de profundidad de $1 \mu m$ o menos.

12.6.3.2 Resolución espectral.

La resolución espectral es la habilidad de un sistema espectroscópico para separar picos adyacentes. Los sistemas Raman confocales tienen una resolución espectral que está principalmente definido por:

- La longitud focal del espectrómetro (a mayor longitud focal, mayor resolución espectral).
- La rejilla (a mayor densidad de ranuras, la mayor resolución espectral).
- El tamaño de píxel en la cámara del dispositivo de carga acoplada (mientras más pequeños sean los pixeles, mayor será la resolución espectral).
- La entrada de la abertura o el agujero (mientras más pequeña la abertura o el agujero, mayor será la resolución espectral).
- La preservación de la forma de línea (=calidad de Figura) del espectrómetro.

La resolución espectral puede ser determinada experimentalmente al medir la resolución de la señal en muestras de referencia. Una muestra establecida para demostrar la resolución espectral es por ejemplo el CCL_4 .

Con algunas cuantas excepciones los anchos de línea naturales de las líneas Raman son típicamente más grandes de los 3 cm^{-1} . Por lo tanto, la resolución espectral en el rango de 1 cm^{-1} es suficiente para la mayoría de las muestras.



12.6.3.3 Fuentes de excitación.

La dispersión Raman es directamente proporcional a la intensidad de láser y también es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda del láser ($1/\lambda^4$).

Algunos ejemplos de excitación son:

- Láser de ion Ar (488-514.5 nm).
- Láser de ion Kr (530.9-647.1 nm).
- Láser de He-Ne (632.8 nm).
- Diodos láser cerca del IR (785-830 nm).
- Láser de Neodimio-Ytrio Aluminio Garnet (Nd:YAG) y (Nd:YVO₄)- (1064 nm).
- Láser de frecuencia doblada Nd:YAG y Nd:YVO₄ (532 nm).

12.6.3.4 Dispositivos separadores de longitud de onda.

Las señales Raman son dispersadas en diferentes longitudes de onda antes de llegar al detector.

Tipos de separadores:

- Espectrógrafos dispersivos.
- Espectrómetros de transformada de Fourier.
- Filtros electrónicamente configurables.

12.6.3.5 Detectores

Dispositivos de carga acoplada (DCAS) – Compuesto por fotodiodos múltiples los cuáles son sensibles a la luz.

12.6.4 Requerimientos de la muestra.

El análisis Raman puede ser llevado a cabo en una gran variedad de muestras tales como gases, líquidos, polvos y sólidos. Solo los metales puros pueden causar

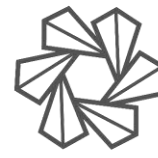


dificultades debido al hecho que son Raman inactivos. En general, no se requiere una preparación para la muestra y las mediciones de espectroscopía Raman pueden ser realizadas in situ, in vitro, e in vivo.

El tamaño de la muestra máximo aplicable para el análisis es dependiente de las capacidades del microscopio Raman y el rango de escaneo máximo es dependiente del portamuestra integrado. La áreas típicas de muestra se encuentran entre los $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ hasta los $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. En caso de que la muestra sea lo suficientemente transparente se puede realizar análisis de profundidad en la dirección z.

La longitud de onda también tiene un fuerte efecto en la medición resultante y la información obtenible. Influencia:

- La señal Raman: La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a ν^4 , donde ν es la frecuencia de la radiación de excitación láser, por lo que a menor longitud de onda de excitación nos lleva a mayores señales Raman.
- La señal de fluorescencia: Muchas muestras presentan una fuerte fluorescencia cuando son excitados en el UV o la región azul y baja fluorescencia cuando son excitados en el rojo o la región cerca al IR del espectro. La señal de fluorescencia es relativamente fuerte y puede obscurecer las señales Raman débiles.
- Resolución espacial: Mientras más corta sea la longitud de onda de excitación, mayor será la resolución espacial. Nota: Para la resolución espacial, la apertura numérica del objetivo debe ser también considerada.
- Daño de la muestra: Para longitudes de ondas cortas la alta energía del fotón puede causar daño en la muestra a una potencia de láser menor que para longitudes de onda mayores.



12.6.5 Técnicas Raman.

12.6.6 Aplicaciones Raman.

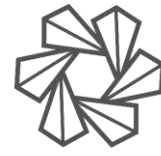
- I. Identificación de sustancias desconocidas.
 - a. Detección de especies por debajo de una micra. (Estas bajas concentraciones no pueden ser medidas por IR).
 - b. Sensible a regiones de baja frecuencia (A diferencia del IR).
 - c. Análisis por comparación de espectros.
- II. Identificación de polimorfos.
 - a. Diferencias entre posiciones de las señales.
 - b. Diferencias entre tasas de intensidad.
 - c. Presencia o ausencia de señales específicas.
- III. Monitoreo de estructuras moleculares.
 - a. Polimerización/Daño a la estructura molecular acelerado por UV monitoreado por Raman.
- IV. Monitoreo de cambios cristalinos.
 - a. Los cambios cristalinos pueden ser analizados usando la longitud completa a la mitad del máximo de la señal que aparecen en el espectro Raman.

12.6.7 Símbolos de Mulliken.

Los símbolos de Mulliken son utilizados para describir especies simétricas de grupos puntuales incluyendo su significado con respecto a la simetría molecular.

Tabla 20. Símbolos de Mulliken y su significado.

Símbolos de Mulliken de especies simétricas (Columna I)	Significado
A	Simétrico con respecto al eje principal de simetría (Rotación).



B	Antisimétrico con respecto al eje principal de simetría (Rotación).
E	Doblemente degenerado, representación bidimensional irreducible.
T	Triplemente degenerado, representación tridimensional irreducible.
g	Simétrico con respecto al centro de simetría (Inversión).
u	Antisimétrico con respecto al centro de simetría (Inversión).
1 (Subscrito)	Simétrico con respecto al eje C_2 que es perpendicular al eje principal. Cuando no existe tal eje el subscrito indica que una reflexión en un plano σ_v de simetría es simétrica.
2 (Subscrito)	Antisimétrico con respecto al eje C_2 que es perpendicular al eje principal. Cuando no existe tal eje el subscrito indica la reflexión en un plano σ_v de simetría es antisimétrico.
' (Prima)	Simétrico con respecto a las reflexiones en un plano horizontal de simetría.
" (Doble prima)	Antisimétrico con respecto a las reflexiones en un plano horizontal de simetría.

12.7 CURVA DE INTENSIDAD-VOLTAJE (CURVA I-V).

La curva característica de una celda solar corresponde al principio de un fotodiodo. Sin embargo, en una celda solar, el sistema de referencia de flecha del generador es seleccionado. En el sistema de referencia de flecha del generador, el voltaje V es medido en la fuente de energía y supone la corriente I que fluye de la fuente de energía hacia la carga como positiva. Así podemos describir el comportamiento aproximado de la celda solar real a través de un circuito equivalente simplificado.

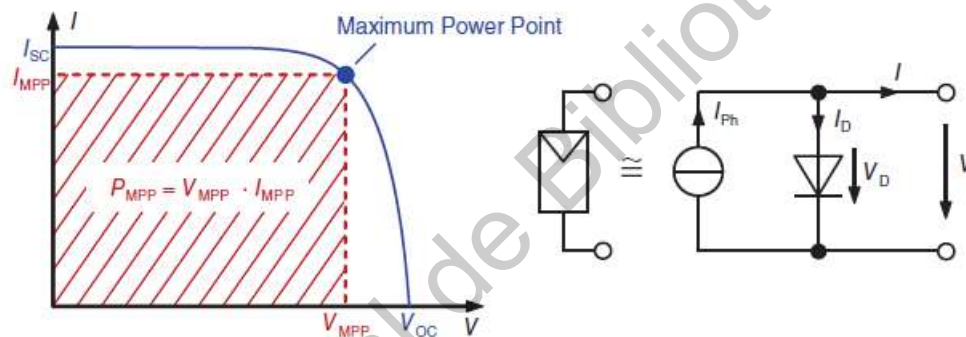


Figura 7. Curva característica de la celda solar y el circuito equivalente simplificado asociado.

La ecuación de la curva característica está dada por:

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_S \cdot \left(\frac{V}{e^m \cdot V_T} - 1 \right)$$

Donde:

I_{ph} = Es la fotocorriente.

I_D = Es la corriente del diodo.

V_T = Voltaje térmico.

I_S = Corriente de saturación.

m = factor de idoneidad.



Este factor de idoneidad en el exponente nos permite modelar de mejor manera las curvas de la celda solar real. El factor de idoneidad se encuentra usualmente entre uno y dos^[125].

12.7.1 Corriente de cortocircuito I_{SC} .

La corriente de cortocircuito es entregada por la celda solar cuando se lleva a cortocircuito en sus conexiones; por lo tanto, el voltaje es igual a cero. Con base en la ecuación de la curva característica de la celda solar, se obtiene:

$$I_{SC} = I(V = 0) = I_{ph} - I_S \cdot (e^0 - 1) = I_{ph}$$

Por lo tanto, podemos definir a la corriente de cortocircuito como igual a la fotocorriente. De esta manera, la corriente de cortocircuito de una celda solar es proporcional a la irradiancia.

12.7.2 Voltaje de circuito abierto V_{OC} .

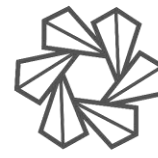
El otro caso extremo ocurre cuando la corriente se vuelve cero. En este caso el voltaje resultante es el voltaje de circuito abierto. De forma que para determinar el voltaje de circuito abierto utilizando la ecuación de la curva característica utilizando la corriente ($I = 0$), da como resultado:

$$V_{OC} = V(I = 0) = m \cdot V_T \cdot \ln\left(\frac{I_{SC}}{I_S} + 1\right)$$

Como consecuencia de las bajas corrientes de I_{SC}/I_S el valor de 1 puede ser ignorado, por lo que la expresión anterior puede ser simplificada como:

$$V_{OC} = m \cdot V_T \cdot \ln\left(\frac{I_{SC}}{I_S}\right)$$

La dependencia del voltaje de circuito abierto V_{OC} de una celda solar cambia con el logaritmo natural de la irradiancia.



12.7.3 Punto de potencia máxima (PPM).

La celda solar provee diferentes capacidades dependientes del punto de operación en el que se trabaja. El punto de operación en el que el poder máximo es suministrado por la celda es conocido como punto de potencia máxima. De forma que el poder de un punto de trabajo siempre corresponde a la superficie I-V. Esta área debería ser la máxima en el caso del PPM.

12.7.4 Factor de llenado (FF).

El factor de llenado describe la relación del poder del PPM y el producto del voltaje de circuito abierto y la corriente de cortocircuito. El factor de llenado muestra el tamaño del área bajo el punto de operación PPM comparado al área $V_{OC} \cdot I_{SC}$:

$$FF = \frac{V_{PPM} \cdot I_{PPM}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{P_{PPM}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

El factor de llenado es una medida para la calidad de la celda; los valores típicos para la celda de silicio están entre 0.75-0.85 y en la región de los materiales de películas delgadas se encuentran entre 0.6-0.75.

Del factor de llenado, una ecuación de aproximación se utiliza para la dependencia del voltaje de circuito abierto ("factor de llenado ideal"):

$$FF = \frac{1 + \ln\left(\frac{V_{OC}}{V_T} + 0.72\right)}{\frac{V_{OC}}{V_T} + 1}$$

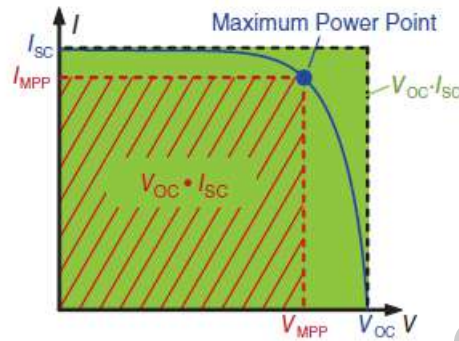


Figura 8. Esquema del factor de llenado.

12.7.5 Eficiencia η .

La eficiencia de la celda solar describe la porción de la potencia óptica P_{Opt} incidente en la celda es entregada como energía eléctrica P_{PPM} .

$$\eta = \frac{P_{PPM}}{P_{Opt}} = \frac{P_{PPM}}{E \cdot A} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{E \cdot A}$$

Donde:

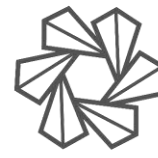
E = Irradiancia.

A = Área de la celda.

Las eficiencias típicas de las celdas de silicón cristalino se encuentran entre el 15 y el 22%.

12.7.6 Descripción eléctrica de las celdas solares reales.

Ya hemos discutido el modelo simplificado de la celda solar y la ecuación que la describe, sin embargo, es necesario considerar otros elementos que generan una pérdida en la corriente producida en la celda.



12.7.6.1 Modelo estándar (Modelo de un solo diodo).

El modelo estándar también conocido como modelo de un solo diodo toma en cuenta más pérdidas eléctricas en la celda solar. Por ejemplo, la resistencia en serie R_S describe especialmente las pérdidas óhmicas en los contactos frontales de la celda solar y en la interfaz de los materiales metálicos-semiconductores. En contraste, la corriente de fugas en los bordes de la celda solar de igual forma que en cualquier punto de los cortocircuitos de la unión p-n, son modelados por la resistencia de derivación R_{SH} . Para determinar las curvas características del modelo estándar la corriente I se convierte en:

$$I = I_{ph} - I_D - I_{Sh}$$

Donde:

$$I_{Sh} = \frac{V_D}{R_{Sh}} = \frac{V + I \cdot R_S}{R_{Sh}}$$

Por lo que podemos determinar la ecuación de la curva característica del modelo estándar:

$$I = I_{ph} - I_S \cdot \left(e^{\frac{V + I \cdot R_S}{m \cdot V_T}} - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_S}{R_{Sh}}$$

Esta ecuación solo puede ser resuelta numéricamente. La influencia de la resistencia en serie de la curva característica se puede deducir del diagrama del modelo. Con un valor creciente de la resistencia en serie, la curva se aplanan y el factor de llenado disminuye significativamente. La situación es parecida con valores descendientes de la resistencia derivativa. En este caso incluso el voltaje de circuito abierto se ve afectado conforme incrementa la corriente derivativa el voltaje del diodo decae.

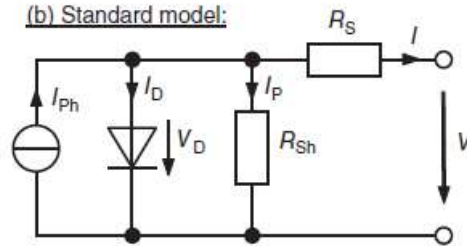


Figura 9. Modelo estándar para la simulación de la curva característica de la celda solar.

12.7.6.2 Modelo de los dos diodos.

En los modelos previos de manera que se simplifique la expresión, no existe recombinación en la región del espacio de carga. Especialmente para semiconductores con brechas energéticas amplias lo que nos lleva a la desviación entre las curvas simuladas y las reales.

En el caso de que exista esta desviación podemos utilizar el modelo de los dos diodos en que la corriente de difusión es modelada en términos del diodo con un factor de idealidad de 1 y una corriente de recombinación a través de un diodo adicional con un factor de idealidad de 2.

La ecuación de la curva característica entonces toma la forma:

$$I = I_{Ph} - I_{S1} \cdot \left(e^{\frac{V+I \cdot R_S}{V_T}} - 1 \right) - I_{S2} \cdot \left(e^{\frac{V+I \cdot R_S}{2 \cdot V_T}} - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_S}{R_{Sh}}$$

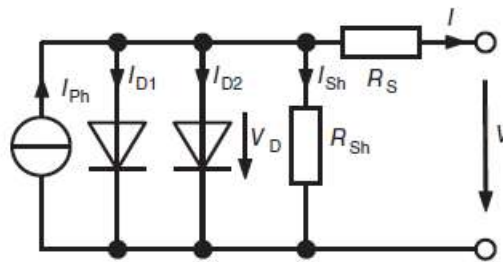


Figura 10. El modelo de dos diodos para el modelado de la curva característica de la celda solar.



12.7.6.3 Determinación de los parámetros del circuito equivalente^[125].

Cuando se realiza la medición de la curva I-V característica de la celda solar, los parámetros del circuito equivalente pueden ser determinados a través de este. La fotocorriente puede ser igualada a la corriente de cortocircuito. Además de esto, inicialmente tomamos el factor de idoneidad como 1. Entonces se puede determinar la corriente de saturación puede entonces ser determinada a través de la siguiente ecuación:

$$I_S = I_{SC} \cdot e^{-V_{oc}/V_T}$$

Sin embargo, por lo general la concordancia de las dos curvas (simulada y experimental) es deficiente. La razón para esto es el factor de idoneidad que por lo general es mayor a 1. Para este modelo para llegar a una mejor concordancia, se hace una variación de los parámetros m e I_S hasta lograr una convergencia.

La calidad de la aproximación a través del circuito equivalente estándar es mucho mejor. Se pueden obtener buenos valores iniciales de R_S y R_{Sh} para la curva simulada de la curva del gradiente en los puntos de cortocircuito y de circuito abierto. Tomando en cuenta el punto de corto circuito podemos observar que este es la parte donde la mayor parte de la fotocorriente fluye hacia el exterior de forma que el voltaje del diodo se vuelve muy pequeño.

La corriente de diodo en este puede ser ignorada. La ecuación de la curva característica resultante es:

$$I = I_{ph} - \frac{V + I \cdot R_S}{R_{Sh}}$$

La curva de la pendiente se encuentra de la derivada:

$$\frac{dI}{dV} = 0 - \frac{1}{R_{Sh}} - \frac{R_S}{R_{Sh}} \cdot \frac{dI}{dV}$$



Resolviendo la ecuación con respecto a dI/dV da como resultado:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{1}{R_S + R_{Sh}}$$

En general se utiliza $R_S \ll R_{Sh}$ de tal forma que resulta en la forma:

$$R_{Sh} = -\left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=0}$$

Por lo tanto, la resistencia derivativa puede ser determinada directamente de la pendiente de la tangente en el punto de cortocircuito. Una consideración similar puede ser realizada en el caso de circuito abierto, en donde el voltaje de diodo es muy grande pero el diodo se vuelve poco resistivo, por lo que podemos ignorar la corriente de diodo en comparación con la corriente derivativa. La ecuación de la curva característica en este caso entonces queda de la forma:

$$I = I_{Ph} - I_S \cdot \left(e^{\frac{V+I \cdot R_S}{m \cdot V_T}} - 1 \right)$$

Diferenciamos esta ecuación con respecto a la corriente y arreglarla para dV/dI . En esta tomamos en cuenta que V es dependiente de la corriente I :

$$\frac{d(I)}{dI} = 1 = 0 - I_S \cdot e^{\frac{V+I \cdot R_S}{m \cdot V_T}} \cdot \frac{1}{m \cdot V_T} \cdot \left(\frac{dV}{dI} + R_S \right)$$

$$\frac{dV}{dI} = -R_S - \frac{m \cdot V_T}{I_S} \cdot e^{\frac{V+I \cdot R_S}{m \cdot V_T}}$$

En el punto de circuito abierto se puede decir que $V = V_{OC}$ y que $I = 0$, por lo tanto, la ecuación se simplifica:

$$\left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=V_{OC}} = R_S + \frac{m \cdot V_T}{I_S} \cdot e^{\frac{V_{OC}}{m \cdot V_T}} \approx R_S$$

El segundo término de la suma es ignorado. Esto representa que la resistencia del diodo en el punto de circuito abierto es significativamente menor que R_s . La resistencia en serie entonces puede ser determinada en el gradiente del punto de circuito abierto.

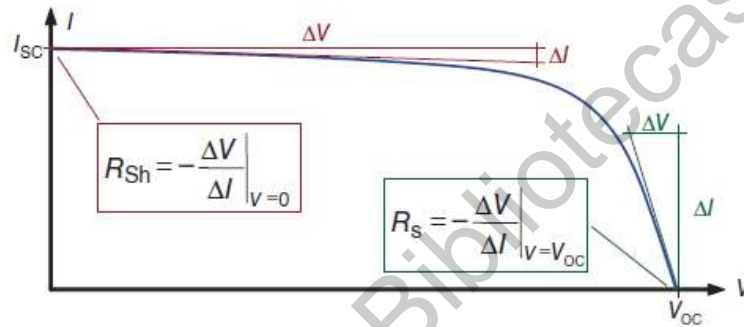


Figura 11. Determinación de la resistividad derivativa y en serie a partir de la curva característica de la celda solar.