



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**



**Obtención de la heterounión ZnO/CuO para el  
mejoramiento de parámetros eléctricos y  
ópticos aplicado a celdas solares**

**TESIS**

para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias en Ingeniería**

**Presenta:**

Ing. José Mauricio Rodríguez Valencia

**Director:**

Dr. Erik Ramírez Morales



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**



**DIRECCIÓN**

**OFICIO:** DIR/DAIA/2122/2019  
**FECHA:** 13 de agosto de 2019  
**ASUNTO:** El que se indica

**C. ING. JOSÉ MAURICIO RODRÍGUEZ VALENCIA**  
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
**PRESENTE.**

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**“OBTENCIÓN DE LA HETEROUNIÓN ZnO/CuO PARA EL MEJORAMIENTO DE  
PARÁMETROS ELÉCTRICOS Y ÓPTICOS APLICADO A CELDAS SOLARES”**

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería y en el cual el Dr. Erik Ramírez Morales ha sido el Director de Tesis.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

**ATENTAMENTE**

**DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**  
**DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**



**DIRECCIÓN**

C.c.p. Archivo

DR. GPH/ DRA' MAAL/apl"



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**



INSTITUTO JUÁREZ  
1879-2019

**JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO**

Cunduacán, Tabasco, a 13 de agosto de 2019  
**MEM/MCI/021/2019**

**PARA:** DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ  
DIRECTOR DE LA DAIA  
**DE:** COMISIÓN SINODAL  
**ASUNTO:** APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRÍA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

**"OBTENCIÓN DE LA HETEROUNIÓN ZnO/CuO PARA EL MEJORAMIENTO DE PARÁMETROS ELÉCTRICOS Y ÓPTICOS APLICADO A CELDAS SOLARES"**

Desarrollado por el C. **ING. JOSÉ MAURICIO RODRÍGUEZ VALENCIA** de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

**COMISIÓN SINODAL**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. ROSENDÓ LÓPEZ GONZÁLEZ**  
PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. LIZETH ROJAS BLANCO**  
SECRETARIO

  
\_\_\_\_\_  
**DR. ERIK RAMÍREZ MORALES**  
VOCAL 1

  
\_\_\_\_\_  
**DR. CRISTINO RICARDEZ JIMÉNEZ**  
VOCAL 2

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. LAURA LORENA DÍAZ  
FLORES**  
VOCAL 3

## CARTA DE AUTORIZACIÓN

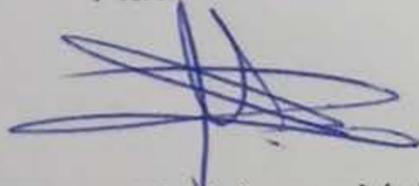
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Obtención de la heterounión ZnO/CuO para el mejoramiento de parámetros eléctricos y ópticos aplicado a celdas solares", de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión educativa y sin fin de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Biblioteca Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que las universidades tengan relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en el documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 14 días del mes de agosto del año 2019.

Autorizó



José Mauricio Rodríguez Valencia

EL TESISISTA.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACY), por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de posgrado.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por brindarme la oportunidad para realizar mis estudios de posgrado en la División Académica de Ingeniería y Arquitectura.

A mi asesor de tesis Dr. Erik Ramírez Molares por brindarnos su amistad, confianza y ser ejemplo de constancia en el trabajo, por todas sus enseñanzas, apoyo, tolerancia, disposición, esmero y por el valioso tiempo que dedicó para la realización de este trabajo, de la misma manera doy gracias a la Dra. Lizeth Rojas Blancos.

A los profesores del posgrado por su paciencia, dedicación, profesionalismo durante las clases impartidas, por toda su enseñanza y comprensión brindada.

A la comisión revisora por su tiempo y observaciones que realizaron para mejorar esta tesis.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de semiconductores por su enseñanza y apoyo. Y no menos importante a los compañeros y amigos del laboratorio de nanotecnología.

*¡Para todos, mis más sinceros agradecimientos!*

## DEDICATORIA

**A mis padres** por darme la vida, por el amor, la confianza, la paciencia y apoyo incondicional que me han brindado durante toda mi vida, por creer en mí, por sus consejos, por estar en los momentos difíciles y en las noches de desvelo, por cada palabra de aliento, por brindarme un abrazo en instantes de desesperanza, por ser los pilares de mi vida, mi motivo de inspiración y la razón de mi superación. Porque una vida no me alcanzaría para agradecer todo lo que me han dado. Gracias mamá y papá, los amo.

**A mis hermanas** por haber estado conmigo en las alegrías y en las tristezas, por apoyarme siempre, por todos los momentos que han llenado mi vida de felicidad y hacer mis días inolvidables y sobre todo por ser mis hermanas.

**A mis primos y familia en general** por creer en mí, por su confianza, por la orientación que me brindaron durante todo este tiempo, por esos momentos locos, maravillosos que vivimos juntos y por todas sus bendiciones, gracias. Agradezco también las visitas de mi sobrina Lisa y sus preguntas de cada elemento de mi tesis que se encontraba en mi mesa y su culebra de madera que me obsequió para el estudio de mi tesis.

**A mis amigos** (as) que están aquí conmigo y a los que están en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén o si alguna vez llegan a leer esta dedicatoria, quiero darles las gracias por formar parte de mi vida, por la confianza que siempre me brindaron, porque siempre estuvieron conmigo en las buenas y en las malas. Y a Cinthya por todo su apoyo, comprensión y dedicación brindada para poder terminar esta etapa de mi vida.

## Índice

RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	2
CAPITULO I INTRODUCCIÓN .....	3
OBJETIVO GENERAL .....	4
OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	4
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 Semiconductores .....	5
2.1.1 Semiconductores Intrínsecos .....	6
2.1.2 semiconductores Extrínsecos .....	7
2.2 Heterouniones.....	7
2.3 Generalidades del ZnO .....	8
2.4 Generalidades del CuO.....	9
2.5 Técnica de depósito de películas delgadas.....	10
2.5.1 Técnica de depósito por evaporación térmica .....	11
2.5.2 Técnica de depósito recubrimiento por inmersión (dip-coating) .....	12
2.5.3 Método de sol-gel .....	13
2.6 Técnicas de caracterización.....	14
2.6.1 Difracción de rayos X (XRD).....	14
2.6.2 Espectroscopia UV-Vis (UV-Vis) .....	16
2.6.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM) .....	16
2.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	17
CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	19
3.1 Síntesis y depósito de ZnO .....	19
3.2 Síntesis y depósito de CuO.....	19
3.3 Adherencia de la película delgada.....	20
CAPITULO IV RESULTADO Y DISCUSIÓN.....	22
4.1 Análisis estructural de ZnO.....	22
4.2 Análisis óptico de ZnO.....	23
4.3. Análisis morfológicos de ZnO.....	25
4.4 Análisis estructural de CuO.....	26

4.5 Análisis óptico de CuO. ....	29
4.6 Análisis morfológico de CuO. ....	30
4.7 Prueba de adherencia de película delgada de ZnO/CuO.....	31
4.8 Heterounión.....	33
4.8.1 Análisis estructural de la heterounión. ....	33
4.8.2 Análisis óptico de la heterounión. ....	36
4.8.3 Análisis de estados químicos de la heterounión. ....	37
4.9 Diagrama de bandas de la heterounión. ....	41
CAPÍTULO V CONCLUSIÓN .....	44
CAPÍTULO VI RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS .....	46
REFERENCIAS.....	47

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Índice de figuras

Figura 1 Banda prohibida para un conductor, semiconductor y un aislante.....	6
Figura 2 Clasificación de heterounión.....	8
Figura 3 Heterounión de dos semiconductores con diferentes $E_g$ .....	8
Figura 4 Estructura cristalina de ZnO: a) cubica sal de roca, b) cubica zinc blenda, .....	9
Figura 5 a) CuO, b) Cu <sub>2</sub> O.....	10
Figura 6 Diagrama del proceso de evaporación térmica.....	11
Figura 7 Etapas del método de depósito dip-coating. ....	12
Figura 8 Principio físico de la difracción de rayos X.....	15
Figura 9 Modos de mapeo del AFM.....	17
Figura 10 (a) XRD de la película delgada, (b) XRD patrón ZnO No. 01-075-1533 .....	22
Figura 11 Espectroscopia óptica UV-Vis y $E_g$ de la película delgada de ZnO. .	24
Figura 12 Morfología de la película delgada de ZnO por AFM.....	25
Figura 13 a) XRD de CuO a 3 diferentes temperaturas, b) tamaño de cristalito. .....	26
Figura 14 XRD de la película delgada de CuO a 350 °C .....	27
Figura 15 XRD de la película delgada de CuO a) 400 °C y b) 500 °C .....	28
Figura 16 Espectroscopia UV-Vis para película delgada de 400°C y 500 °C....	29
Figura 17 Cálculo de $E_g$ para la muestra de 400°C.....	30
Figura 18 Morfología de la película delgada de CuO por AFM. ....	31
Figura 19 Proceso de acoplamiento de la película delgada. a) sol de la síntesis de ZnO, b) depósito por Dip-Coating, c) película delgada de ZnO, d) cobre metálico, e) evaporadora térmica, f) película delgada de ZnO/CuO. ....	31
Figura 20 a) película de ZnO, b) película de ZnO/CuO, c) película ZnO después de la prueba, d) película ZnO/CuO después de la prueba. ....	33
Figura 21 Difractograma de la película delgada de ITO/ZnO/CuO.....	34

Figura 22 Espectroscopia UV-Vis del acoplamiento de las dos películas delgadas. ....	36
Figura 23 Survey XPS de la muestra ZnO a), CuO b), ZnO/CuO c). ....	38
Figura 24 Espectroscopia XPS de la energía de enlace de ZnO y ZnO-CuO... ..	39
Figura 25 Espectroscopia XPS de la energía de enlace de CuO.....	40
Figura 26 Espectroscopia XPS de la energía de enlace O 1s .....	41
Figura 27 Bandas de valencia para ZnO, CuO y ZnO/CuO. ....	42
Figura 28 Doblamiento de bandas antes del acoplamiento ZnO, CuO y después del acoplamiento ZnO/CuO.....	43

#### Índice de tablas

Tabla 1 Clasificación de resultados para el método B. ....	21
Tabla 2. Parámetros de red de ZnO.....	23
Tabla 3 Tamaño de cristalito de cada material.....	35
Tabla 4 Tabla de valores del doblamiento de bandas.....	43

## RESUMEN

La heterounión en las celdas solares es un doblamiento de las bandas de semiconductores, que se realiza para mejorar el flujo de electrones entre las capas n y p. En este trabajo, la heterounión de ZnO y El CuO se obtuvo por recubrimiento por inmersión (dip coating) y evaporación térmica, respectivamente. La estructura cristalina fue analizada por XRD, obteniendo la fase de wurtzita (hexagonal) para ZnO y tenorita (monoclínica) para CuO.

Los resultados de UV-Vis muestran una alta transmitancia ( $> 85\%$ ) para ZnO y una alta absorbancia con visible luz para CuO. La rugosidad de cada película fue de 3.17 nm para ZnO y 27.8 nm para CuO. La composición elemental y las energías de enlace del núcleo se midieron mediante XPS, en el que se produjo un desplazamiento, con valor de 0,4 eV, que pueden atribuirse a un ajuste de nivel de Fermi e indican un doblamiento de bandas, atribuido a la formación de la heterounión.

En la película delgada de ZnO/CuO el desplazamiento de energía de enlace de núcleo de ZnO hacia niveles de energía del CuO, es una mejora en los parámetros eléctricos de conductividad, debido a que se mejora el flujo de electrones entre ambos óxidos metálicos.

Como parámetro óptico en la heterounión de la película delgada de ZnO/CuO el valor de  $E_g$  fue de 2.39 eV, mejorando el valor de  $E_g$  de ZnO, es decir mejoró la fotorespuesta en la región visible de la luz la acusa es la absorción de la luz visible por CuO obtenida de la transmitida por ZnO y debido al doblamiento de bandas de la heterounión.

## ABSTRACT

The heterojunction in solar cells is a doubling of bands of semiconductors, which is done in order to improve the flow of electrons between layers n and p. In this work, the heterojunction of ZnO and CuO was obtained by dip-coating and thermal evaporation, respectively. The crystal structure was analyzed by XRD, obtaining the wurtzite (hexagonal) phase for ZnO and tenorite (monoclinic) for CuO.

The results of UV-Vis, show a high transmittance ( $> 85\%$ ) for ZnO and a high absorbance with visible light for CuO. The roughness of each film was 3.17 nm for ZnO and 27.8 nm for CuO. The elemental composition and the binding energies were measured by XPS, in which a displacement in the energetic levels of 0.4 eV is observed, which can be attributed to a Fermi level adjustment and indicate a band bending, attributed to Heterounion formation.

The ZnO / CuO thin film, its displacement of ZnO core bond energy towards CuO energy levels is an improvement in electrical conductivity parameters, because the flow of electrons between both metal oxides is improved.

The optical parameter in the heterounion of the thin film of ZnO / CuO, the value of  $E_g$  was 2.39 eV, improving the value of  $E_g$  of ZnO, that is to say, the photoresponse in the visible region of the light improved the accusation is the absorption of the visible light by CuO obtained from that transmitted by ZnO and due to the bending of bands of the heterojunction.

## CAPITULO I INTRODUCCIÓN

El sol es una fuente de energía renovable, su energía se puede transformar en energía eléctrica por medio de las celdas solares que usan el efecto fotoeléctrico. El efecto fotoeléctrico consiste en un fotón que interacciona con un electrón de un material semiconductor, generando el par electrón-hueco, lo que es un flujo de corriente.

Una sección de las celdas solares está constituida por dos capas, una llamada capa ventana y la otra capa absorbente, dichas capas se identifican como tipo "n" y tipo "p" respectivamente. Los materiales semiconductores tipo "n" son aquellos que muestran un exceso de carga negativa, el cual es producto de la incorporación de un átomo, con un electrón de valencia de más. Los materiales semiconductores del tipo "p", son materiales con un exceso de carga positiva, a causa de la incorporación de un átomo con ausencia de un electrón de valencia.

El ZnO y CuO son dos semiconductores de tipo n y p respectivamente y son usados en celdas solares, debido a que el CuO tiene un alto coeficiente de absorbancia en la región visible e infrarroja [1] y el ZnO tiene una alta transparencia [2]. Estos dos óxidos semiconductores tienen diferente band gap por lo tanto se puede crear una heterounión.

El ZnO tiene un amplio band gap de 3.37 eV [3], tiene mayor movilidad de electrones que el TiO<sub>2</sub> [4], la recombinación de electrón-hueco se reduce, eso se ha observado en investigaciones de heterouniones de ZnO con TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Cds, NiO [5] y es por la separación de los portadores de carga dentro de la heterounión [6]. El CuO cuenta con buenas propiedades eléctricas y tiene una band gap estrecho de 1.2 eV, existen estudios donde se han fabricado heterouniones con materiales como In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO), ZnO:Al (AZO). El ZnO/CuO obtuvo mejores propiedades fotovoltaicas [6].

La heterounión de ZnO/CuO se ha realizado por métodos como sputtering [4], electrodeposición [7] pulsación laser [8]. En la actualidad existen pocos trabajos que reporten la síntesis de dos materiales con dos métodos distintos. Para este trabajo se usó el método de sol-gel para sintetizar el ZnO y depositado por dip-coating, estos métodos dan la versatilidad de modificar condiciones del material y obtener una película homogénea. El método físico será la evaporación térmica, también se obtiene películas con una alta homogeneidad y una baja rugosidad en su morfología (RMS), la cual dan mejores resultados en la conversión de energía solar a eléctrica, por ultimo este método esta poco reportado.

Para la síntesis del ZnO se utilizó acetato de zinc  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , alcohol etílico  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  y dietanolamina  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ . Se trabajó a una relación 0.75:1 de la dietanolamina con los precursores. La solución se agito durante 2 h a  $60^\circ\text{C}$  [9] y luego envejecida por 48 h [10]. El depósito fue por dip-coating sobre ITO ( $<10 \Omega/\text{sq}$ ), la velocidad de retiro fue de 1 mm/s, el secado entre capas fue a  $150^\circ\text{C}$  [11] y la calcinación fue a  $500^\circ\text{C}$  por 2 h [12]. Para el CuO, se depositó por evaporación térmica, se utilizó cobre metálico, con rampas de 20 A por 5 min y la calcinación fue de  $400^\circ\text{C}$  por 2 h.

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtener una película delgada de la heterounión ZnO/CuO a través de métodos físicos y químicos, para el mejoramiento de parámetros eléctricos y ópticos de las celdas solares.

## **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Obtener el material de ZnO y CuO, depositado usando el método sol-gel y evaporación térmica respectivamente para obtener las películas delgadas.

- Determinar la fase cristalina, la forma de la superficie y la transmitancia óptica de los dos óxidos metálicos (ZnO y CuO)
- Acoplar las películas delgadas de los óxidos metálicos para obtener la heterounión de ZnO/CuO.
- Comprobar la heterounión (ZnO/CuO) y medir las propiedades ópticas.

## CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

### 2.1 Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar en conductor, semiconductor y aislante con base a su resistividad eléctrica. La resistividad eléctrica en los sólidos se puede explicar con el modelo de banda de energía, la cual consiste en dos bandas de energías; Las bandas de energía son electrones de valencia que se encuentran “libres” al no estar fuertemente ligado al núcleo y según el principio de exclusión de Pauling cada electrón de valencia se encuentra en un nivel de energía ligeramente distintos uno con respecto al otro, denominado bandas de valencia, y la segunda banda son una serie de niveles energéticos similar, pero situados a una energía más elevada llamada bandas de conducción.

Un material conductor necesita poca energía para excitar a un electrón pues las bandas de valencia y conducción se encuentran cercanas; Para un aislante dichas bandas tienen una separación más grande, por lo que necesita mucha más energía para excitar un electrón. Ambas bandas están separadas por una banda prohibida ( $E_g$ ) [13].

La  $E_g$  es la diferencia de energía entre la última banda de valencia y la primera banda de conducción [14], como se observa en la Figura 1

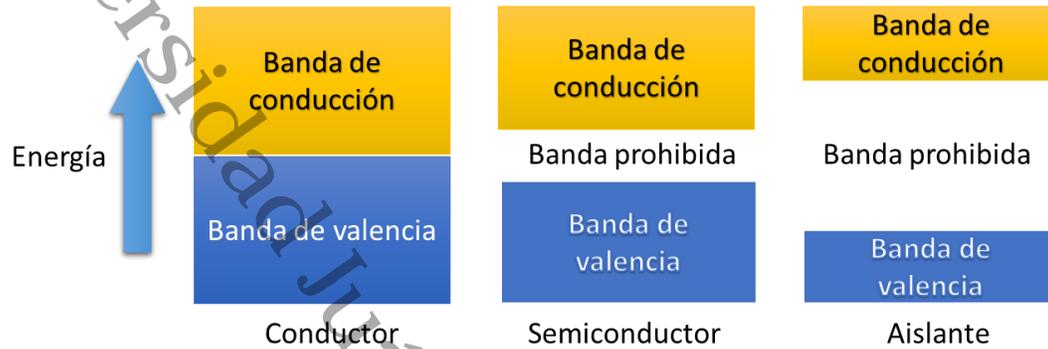


Figura 1 Banda prohibida para un conductor, semiconductor y un aislante.

Los materiales semiconductores tienen una  $E_g$  entre los conductores y los aislantes [15], en términos de resistividad eléctrica tienen un rango de  $10^{-2} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $E_g$  entre 0 y 4 eV). Los materiales con  $10^{-6} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $E_g$  0) son conductores y los aislantes son  $>10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $E_g$  3 eV) [16]. Los semiconductores se clasifican en semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos.

### 2.1.1 Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son elementos altamente puros y cristalinos como el Silicio y Germanio, su conductividad se determina por su propia naturaleza [13], a 0 K su banda de valencia está lleno de electrones y la banda de conducción está vacía, comportándose como un aislante, al aumentar su temperatura se modifica el número de portadores de carga, es decir los electrones logran saltar y dejar un hueco. Por último, tienen en misma cantidad de electrones como de huecos y su nivel de Fermi se encuentra en medio del  $E_g$ . [17].

### 2.1.2 semiconductores Extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son semiconductores intrínsecos, pero con impurezas para poder controlar la conductividad eléctrica, las impurezas suelen ser elementos de la tercera y quinta familia de la tabla periódica.

Con base a la familia de la tabla periódica, el semiconductor extrínseco se puede clasificar en tipo "p" (huecos, como portadores de carga mayoritarios) y tipo "n" (electrones, como portadores de carga mayoritarios) [18].

### 2.2 Heterouniones

La heterounión es la interface entre dos semiconductores con diferentes estructuras cristalinas,  $E_g$ , y propiedades fisicoquímicas. Su función principal es separar la generación del par electrón-hueco entre las capas y así prolongar la vida útil de los portadores de carga [19]. En la figura 2 se muestra la clasificación con base a su tipo de dopaje, se dividen en isotipo cuando ambos materiales tienen el mismo dopaje (n-n o p-p) o en anisotipo cuando los materiales son de diferente dopaje (n-p). Las heterounión anisotipo presentan corriente rectificadora y no lineal, el voltaje depende de la capacitancia, la igual que una homounión (la unión de un mismo material con un diferente dopaje n-p). Para mejorar esos aspectos se usan materiales con diferente  $E_g$ , al tener diferentes  $E_g$  se divide en tipo I Straddling o Symmetric, tipo II Staggered y tipo 3 Broken gap [20] [21].

La forma y la posición en la escala en el vacío lo define las funciones de trabajo y las afinidades electrónicas se unen para formar la unión, se espera que la discontinuidad entre las bandas de energía como los niveles de Fermi se alinean en equilibrio, aumentando las propiedades de los materiales, figura 3 [22]. Una aplicación de anisotipo, son las heterouniones en celdas solares, al usar un semiconductor ventana con un gran  $E_g$  y un semiconductor absorbedor con un

pequeño  $E_g$  [23]. Un ejemplo como semiconductor tipo ventana es el ZnO y como semiconductor absorbedor es el CuO.

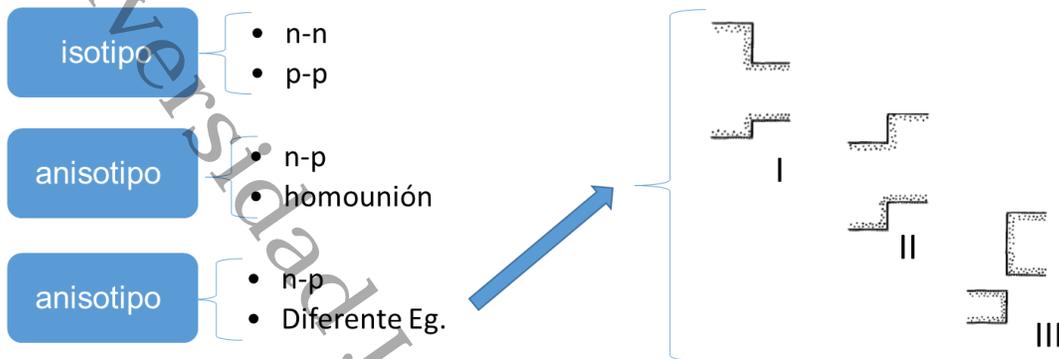


Figura 2 Clasificación de heterounión.

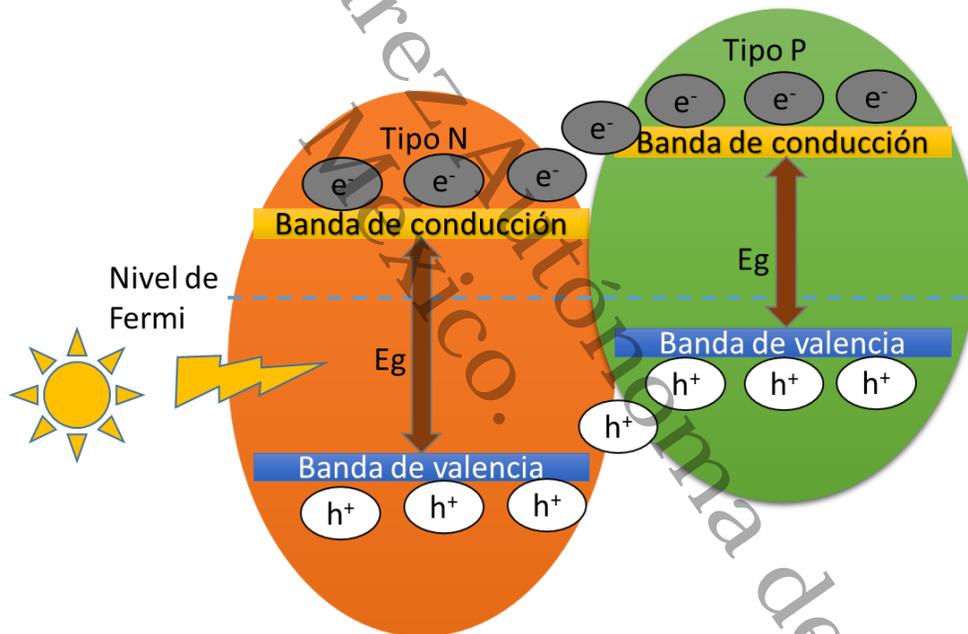


Figura 3 Heterounión de dos semiconductores con diferentes  $E_g$ .

### 2.3 Generalidades del ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n, con un amplio  $E_g$  directo de 3.37 eV y tiene múltiples aplicaciones como en fotocatalisis [3], celdas solares[24], sensor de gas [25], material piezoeléctrico [26], fotodetectores [27].

También tiene calidades sobresalientes tales como, no costoso, amigable con el ambiente, no tóxico, transparente, abundante en la naturaleza y es estable mecánicamente [2].

En la Figura 4, se observa las tres estructuras cristalinas que tiene el ZnO: sal de roca, blenda y wurtzita, La wurtzita es la más estable termodinámicamente bajo condiciones normales, la sal de roca necesita altas presiones para fabricarlo [28] y la blenda solo puede sintetizarse en sustratos cúbicos [29]. La fase cristalina hexagonal wurtzita tiene los siguientes parámetros de red:  $a = 3.2495 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2069 \text{ \AA}$  con una relación de  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$  y pertenece el grupo espacial  $C_{6v}^4$ , tiene una coordinación tetraédrica es decir por cada átomo de zinc está rodeado por 4 átomos de oxígeno [24].

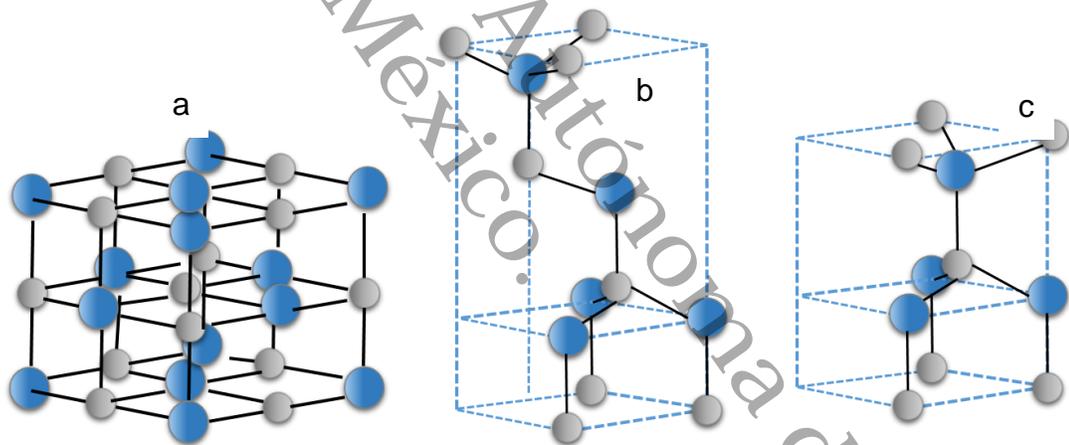


Figura 4 Estructura cristalina de ZnO: a) cubica sal de roca, b) cubica zinc blenda, c) hexagonal wurtzita.

## 2.4 Generalidades del CuO

El óxido de cobre (CuO) es un semiconductor abundante en la naturaleza, económico, no tóxico, alto coeficiente de absorción, con buenas propiedades ópticas y eléctricas [1]. En los últimos años ha tenido aplicaciones como, sensor

de gas [30], biosensor [31], batería de litio [32], supecapacitor [33] y celda solar [34]. El CuO se divide en dos: óxido cúprico (CuO) y óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) figura 5.

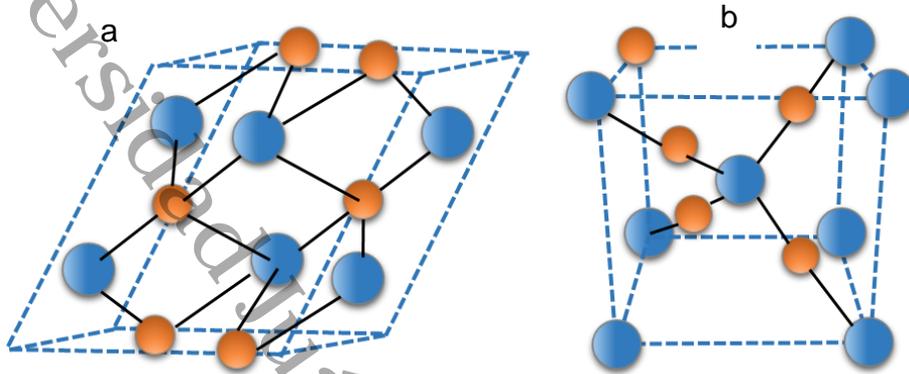


Figura 5 a) CuO, b) Cu<sub>2</sub>O.

El CuO es un semiconductor tipo p con un E<sub>g</sub> indirecto de 1.2 – 1.5 eV, su estructura cristalina es monoclinica con los siguientes parámetros de red  $a = 4.6837 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.4226 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1288 \text{ \AA}$  y el Cu<sub>2</sub>O también es un semiconductor tipo p con un E<sub>g</sub> indirecto de 2.1 eV con una estructura cristalina cubica  $a = 4.27 \text{ \AA}$  [35].

## 2.5 Técnica de depósito de películas delgadas

El desarrollo de nuevos dispositivos aplicado a la industria óptica y electrónica se debió a procesos de depósitos de semiconductores en forma de películas delgadas de alta calidad. Las películas delgadas tienen espesores que van desde unos cuantos nanómetros a varios micrómetros. Existen varios métodos de síntesis, tales como, radiación inducida [36], micro emulsión [37], calentamiento por microondas [38], método poliol [39], descomposición térmica [40], sol-gel [41], y métodos de depósitos como, deposición de vapor químico [42], electrodeposición [43], haz molecular [44], pirolisis por pulverización [45], sputtering [46], dip-coating [47].

### 2.5.1 Técnica de depósito por evaporación térmica

Esta técnica también puede generar películas delgadas homogéneas al igual que el dip-coating, sin embargo, su principio es diferente, consiste en generar un vapor por ebullición o sublimación de un material.

El vapor es generado al colocar el material sobre una lámina (crisol) que puede ser de tungsteno y se hace circular una corriente para calentar el material. Para transporta desde la fuente hasta la superficie del sustrato, se realiza un vacío de  $10^{-4}$  Torr, de esa forma el vapor del material no reacciona con la atmosfera ambiente y las partículas viajan en forma de línea recta hasta el sustrato, por último se provoca una condensación del vapor sobre el sustrato, obtenido una película [48]. En la figura 7 se muestra el proceso de la evaporación térmica.

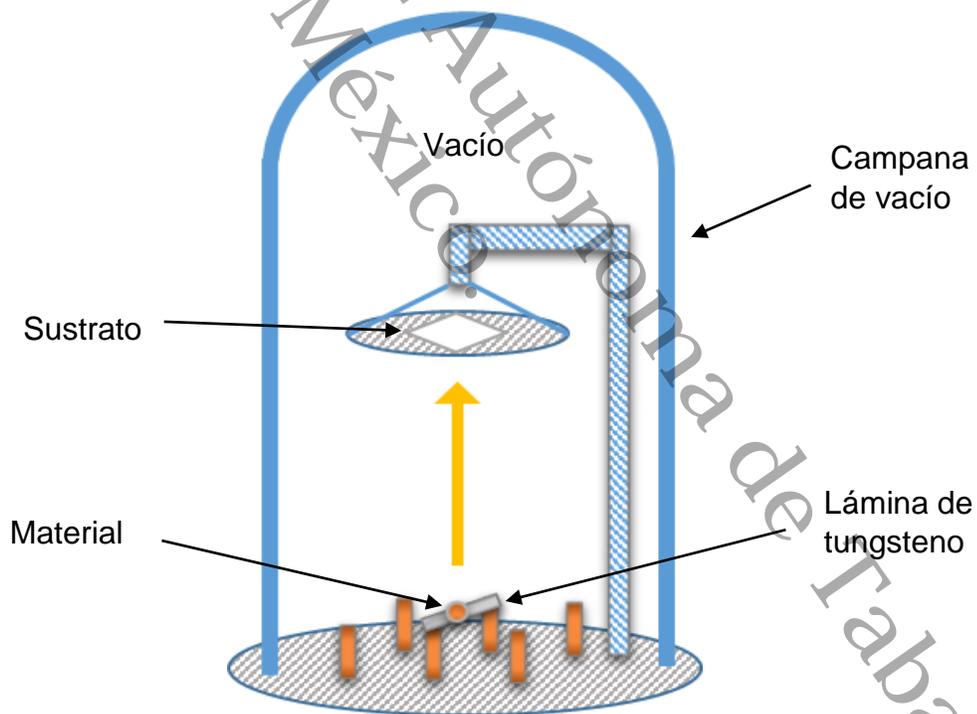


Figura 6 Diagrama del proceso de evaporación térmica.

### 2.5.2 Técnica de depósito recubrimiento por inmersión (dip-coating)

Con esta técnica se obtiene películas delgadas homogéneas y un control sobre su morfología [9], para producirlas se necesita la primera etapa del sol-gel (la parte sol) y las etapas que constituye la técnica: inmersión, comienzo del proceso, deposición, drenaje (escurrimiento) y evaporación figura 6.

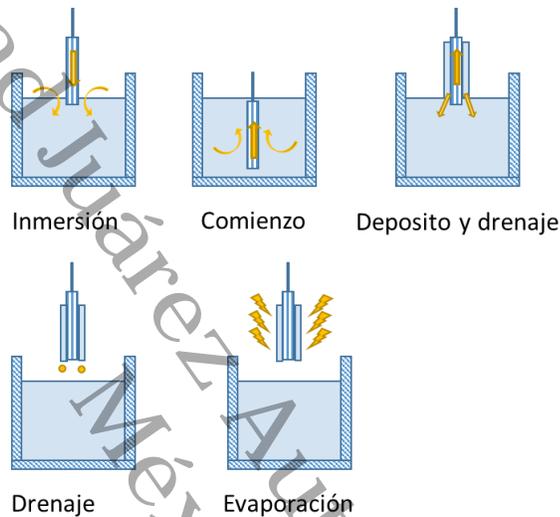


Figura 7 Etapas del método de depósito dip-coating.

El sustrato móvil se introduce y se extrae a una velocidad constante, provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de deposición, en la cual la capa límite se divide en dos; la capa interna se dirige hacia arriba con el sustrato, mientras la capa externa retorna a la solución. El espesor de la película depositada se relaciona con la posición de la línea divisoria aerodinámica entre las dos capas móviles hacia arriba y abajo. Tanto el espesor como la posición de la línea aerodinámica son definidas por los siguientes procesos:

- 1.- Retardo viscoso al arrastre del líquido respecto al sustrato móvil.
- 2.- Fuerza de la gravedad.
- 3.- Fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco curvo cóncavo.
- 4.- Fuerza de inercia de la capa límite de líquido llegando a la región de

deposición.

5.- Gradiente de tensiones superficiales.

6.- Presión de unión/desunión, muy importante en el caso de películas cuyo espesor sea  $<1 \mu\text{m}$ .

Una velocidad menor del sustrato rinde películas más delgadas y en ellas, se produce un solapamiento de las etapas de deposición y de secado. A causa de las continuas condensaciones que se siguen produciendo durante la formación de la lámina en el proceso sol-gel, las velocidades de condensación y evaporación van a ser las que dictan la mayor o menor extensión del entrecruzamiento entre las distintas cadenas, proceso que siempre va ligado a las etapas de deposición y desecación (o drenaje) [48].

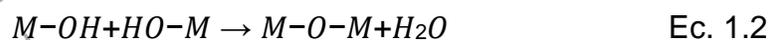
### 2.5.3 Método de sol-gel

El método de sol-gel es una herramienta, simple y no costosa, con la cual se puede obtener grandes recubrimientos a temperatura ambiente, tiene la versatilidad de modificar las cualidades del material con base a las necesidades finales [10].

El método consiste en dos reacciones químicas simultáneas, la hidrólisis y condensación, con las cuales se forman redes compuestas por elementos inorgánicos. La primera etapa es la hidrólisis del alcóxido y puede ser catalizada por medio de un ácido o base, en esta etapa se obtiene soles, es decir soluciones coloidales con partículas inferiores a 100 nm y se forman grupos alcoxi (-M-OR) e hidroxilo (-M-OH). La Ec. 1.1 describe la reacción química del hidrólisis [49].



El proceso de condensación da paso a la formación de los enlaces M-O-M. Inicialmente la formación del sol y posteriormente la del gel se genera cuando la condensación se dirige entre dos grupos hidróxido con la formación de agua, o entre los grupos hidróxido y alcóxido sin hidrolizar dando la formación de un alcohol. En la Ec. 1.2 se muestra la reacción de condensación con obtención de agua y en la Ec. 1.3 la condensación con obtención de alcohol.



donde M es un catión metálico y R un radical alquilo.

Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en la primera etapa, depende fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, el tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación [50].

## 2.6 Técnicas de caracterización.

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

Es una técnica no destructiva que se usa en materiales que tienen una estructura cristalina y brinda información como: fase, orientación preferencial del cristal, tamaño del cristalito, estructura y su defecto [51].

El principio físico de la difracción de los rayos X es la ley de Bragg, la cual establece la capacidad de cada cristal de difractar los rayos X por conjuntos de planos reticulares de una manera específica como se muestra en la figura 8.

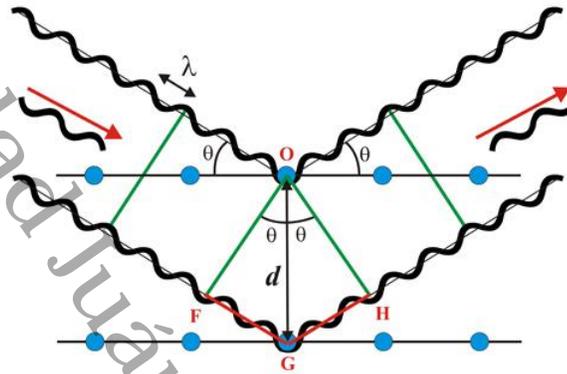


Figura 8 Principio físico de la difracción de rayos X.

La Ec. 1.4, muestra la ecuación de Bragg, que representa un haz monocromático incidente de rayos X con una longitud de onda  $\lambda$ , que interacciona con el cristal de la muestra a un ángulo  $\theta$  y como resultado da un haz de rayos X emitido,  $d$  y  $n$  es la distancia y número de los planos reticulares respectivamente, el haz resultante puede ser detectado para determinar las propiedades estructurares de la muestra [52].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec 1.4}$$

Los difractómetros de rayos X se rigen por la ley de Bragg pues emiten un haz de rayos X a la muestra mientras va rotando, esta interacción genera un difractograma que es un diagrama en donde la intensidad de la radiación de rayos X se representa como una función del ángulo entre el detector y la fuente de emisión del haz de rayos X [53].

### 2.6.2 Espectroscopia UV-Vis (UV-Vis)

Es una técnica con base en la relación de la luz transmitida con respecto a la luz incidente en un rango de longitud de onda de luz ultravioleta y luz visible (200 a 800 nm) [54].

La radiación que incide sobre la muestra genera transiciones electrónicas, es decir cuando la muestra absorbe el fotón cuya energía es mayor a la  $E_g$  excita un electrón de la banda de valencia y lo mueve a la banda de conducción. El espectrofotómetro está regido por la ecuación Ec. 1.5 de Lambert-Beer la cual establece que hay una relación entre la absorbancia  $A$ , y la concentración de la sustancia  $c$ ,  $l$  es la longitud que atraviesa la radiación y  $\epsilon$ , es la absorptividad, es la propiedad de cada material de absorber una cantidad de radiación [55]. El equipo genera espectro donde se observa en que longitud de onda el material absorbe o transmite de pendiente la medición que se desea.

$$A = \epsilon lc$$

Ec 1.5

### 2.6.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Es una técnica en la cual se puede escanear la superficie de la muestra por medio de una sonda unida al cantiléver y registra la fuerza ejercida entre la sonda y la superficie. Este método genera imágenes topográficas de la muestra. Se basa en las fuerzas repulsivas interatómicas, para entender mejor se puede imaginar que la punta del cantiléver termina en un átomo el cual entra en contacto con la muestra y es rechazado por la fuerza de repulsión obteniendo imágenes de la rugosidad de la muestra [56]. La raíz media cuadrada (RMS), es la rugosidad que nos indica que tan plana es la superficie.

En la figura 9 se muestran los diferentes modos de operación más importantes del AFM: contacto, de contacto intermitente (tapping) y de no contacto. La primera, la punta barre la superficie de la muestra con una fuerza constante, la segunda se hace oscilar el cantiléver a una frecuencia de resonancia y logra un amortiguamiento sobre la superficie y por último el tercero, que también hace oscilar al cantiléver pero sin tocar la superficie de la muestra [57].

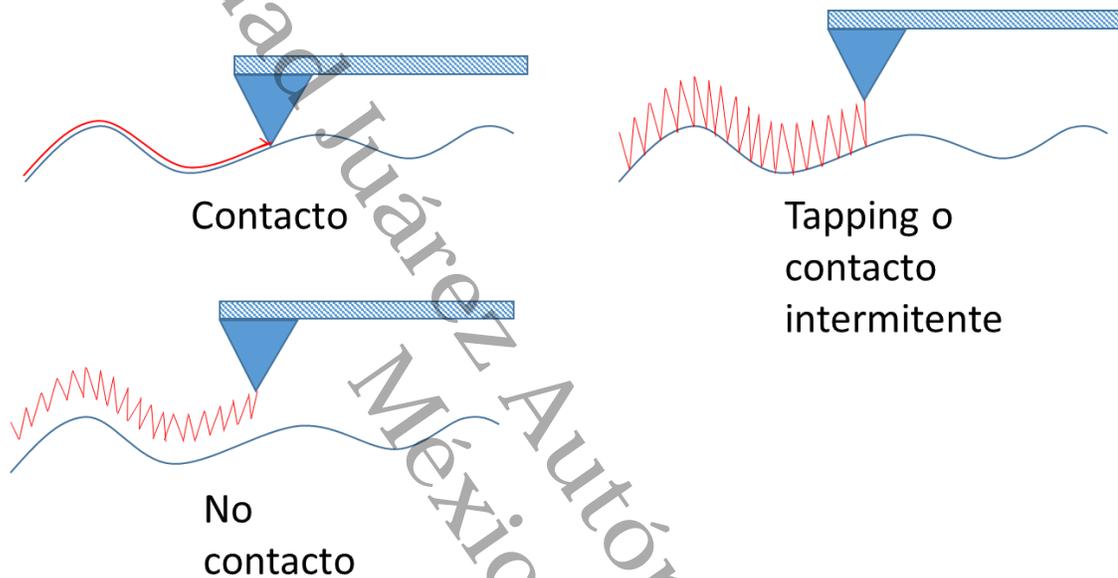


Figura 9 Modos de mapeo del AFM.

#### 2.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los métodos confiables para determinar una heterounión son los siguientes: UPS y XPS (fotoemisores), capacitancia-voltaje (C-V) para isotipo o barrera Schottky (no emisión) y medición corriente – voltaje (I-V).

El uso de los métodos C-V y I-V se usa para el alineamiento de bandas y ampliamente usado para la alineación de bandas en barrera Schottky, en las heterouniones hay una diferencia con respecto a la barrera Schottky, pues a menudo contiene cargas en la superficie no despreciables, los cuales pueden deformar significativamente el diagrama de alineamiento de bandas en toda la

heterounión y de ahí cambia la mayoría de las propiedades eléctricas de la estructura. En una barrera Schottky las cargas se encuentra en la superficie del metal, donde no se puede deformar muchos más. Por otro lado, tenemos el método XPS el cual es el más confiable y su interacción es directo en los niveles del núcleo de la molécula [58].

La técnica de XPS brinda información sobre la composición elemental de la superficie, también mide los estados de enlace de los elementos y está regida por la Ec. 1.6, la cual consiste en la incidencia de un rayo X ( $h\nu$ ), en los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones con cierta energía cinética ( $E.C.$ ) y la diferencia de ambas nos proporcionan información sobre la energía de enlace ( $E.E$ ) de cada nivel del átomo.

$$E.E. = h\nu - E.C. \quad \text{Ec. 1.6}$$

Los estados químicos del material se identifican al tener variaciones de las energías de enlaces de los elementos [59]. El carbón adventicio (C1s) se encuentra comúnmente en la superficie de las películas delgadas, esto se produce cuando la muestra entra en contacto con el medio ambiente, tiene un valor aproximado de 284.5 eV por lo tanto es necesario que se ajusten los valores obtenidos en la espectroscopia considerando esta contaminación.

## CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 3.1 Síntesis y depósito de ZnO

La síntesis del ZnO se llevó a cabo por el método de sol-gel. La etapa utilizada del sol-gel fue la hidrólisis del alcóxido (sol), el sol es un coloide que se produce al mezclar los precursores, para este caso se disolvió los siguientes precursores: Como metal alcóxido fue 5.3 g de acetato de zinc  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (J.T. Baker a 99%) y 50 mL de alcohol etílico  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (Meyer a 99.5%) [60] durante 10 min a  $60^\circ\text{C}$  [61], después para que la solución fuera homogénea se adicionó el agente estabilizador o catalizador, en forma de goteo 2 mL de dietanolamina  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (J.T. Baker 99.8%) con un flujo de 1 mL/min y continuo a  $60^\circ\text{C}$  durante 1 h [11], por último, la solución fue reposada por 48 h para su envejecimiento[10].

La solución envejecida fue usada como sol para el Dip-Coating. El depósito fue hecho en sustratos de vidrio, los cuales fueron limpiados con ultrasonido y agua desionizada, por 15 min, repetido por 3 veces. La película delgada de ZnO fue obtenida al introducir el sustrato dentro del sol, inmerso por 3 min [62], con una velocidad de retiro vertical de 2 mm/s [63], un escurrimiento de 10 min suspendido en la pinza del equipo y un secado a  $150^\circ\text{C}$  por 4 min [11] en el horno tubular. El proceso anterior se realizó 10 veces para obtener un recubrimiento uniforme. Por último, se realizó la calcinación a  $500^\circ\text{C}$  por 2 h [12][64] en el horno tubular con flujo de aire constante.

### 3.2 Síntesis y depósito de CuO

Para obtener la película delgada de CuO se dividió en dos partes, El depósito de cobre metálico sobre el sustrato de vidrio y la oxidación. Para la primera parte se lavó previamente el sustrato de vidrio como el caso de ZnO, se usó cobre

metálico dentro de la evaporadora térmica (Intercovamex TE12), el proceso se llevó a cabo con rampas de 20 Amp cada 5 min, hasta llegar a una corriente de 125.5 Amp que fue cuando hubo la fusión del cobre, por lo anterior se decidió cambiar de rampas a 10 Amp cada 5 min, debido a que la sublimación tiene que ser lentamente para que la muestra se deposite de forma homogénea en el sustrato, para finalizar el depósito del cobre terminó cuando la corriente llegó a 147 Amp.

La segunda y última parte fue la oxidación, se obtuvo al realizar la calcinación de los sustratos con cobre dentro de un horno tubular con un flujo de aire constante. Para obtener la fase monoclinica de CuO se hicieron 3 pruebas a diferentes temperaturas y tiempo: la muestra uno a 350 °C por 2 h, la muestras dos a 400°C por 3 h y por último la muestra tres a 500°C por 4h, eso fue debido a que a diferentes temperaturas cambia la estructura cristalina del CuO [65].

### **3.3 Adherencia de la película delgada.**

La adherencia es la fuerza entre la película y la superficie del sustrato, hay varios métodos para medir dicha fuerza, como, la prueba de adherencia por arranque (ASTM D 4541, ANSI N5.12), la prueba de adherencia hidráulico (ASTM C 633, ISO 2063), la prueba de adherencia neumática (BS EN 24624) y la prueba de adherencia por cinta (ASTM D3359-09), esta última no necesita un equipo especial y requiere muy pocos consumibles para llevarse a cabo. La norma ASTM D3359-09 tiene dos métodos: El método A: consiste en hacer una marca en forma de X sobre la película, colocar una cinta sobre el corte, aplicar presión y retirar, la adhesión se evalúa en una escala de 0 a 5.

El método B: es casi similar al anterior, con la diferencia que se hacen cortes en forma de cuadrícula de 8 a 11 cortes en cada dirección, hasta el sustrato de vidrio, hechas con un lápiz con punta de diamante para cortar vidrios, en un ángulo aproximado de 90 ° con respecto al sustrato. Posteriormente se coloca cinta

sobre el corte y con una goma de borrar se aplica presión hasta que la cinta queda lo más transparente posible sobre la película. Por último, se retira la cinta en un ángulo de aproximadamente 180 °. La adhesión se evalúa de 0 a 5.

El método A es usado en el sitio de trabajo, el método B en laboratorio. En la Tabla 1 se observa la tabla de los resultados para el método B.

Clasificación	Porcentaje de área removida	Muestra
5B	0%	
4B	<5%	
3B	5-10%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	>65%	

Tabla 1 Clasificación de resultados para el método B.

El capítulo “IV RESULTADOS Y DISCUSION” estará dividido en 3 partes, la primera corresponderá para el análisis de ZnO, después para el CuO y por último el acople entre el ZnO y CuO. La determinación de la estructura cristalina se usó un difractor marca Rigaku modelos ultima IV, con una fuente monocromática  $\text{CuK}\alpha$  1.5418 Å y operado a 44 kV a 44 mA. Para medir las propiedades ópticas se empleó un espectrofotómetro UV-Vis (Uv-2600), medido de 250 nm a 1200 nm. La morfología fue analizada con el microscopio de fuerza atómica (AFM), Anton Park Systems Modelo XE7, el modo de operación fue de no contacto, la imagen tridimensional obtenida fue de 1  $\mu\text{m}$  por 1  $\mu\text{m}$ . Para medir las energías de enlaces y el análisis elemental se usó el espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X, con una fuente monocromática  $\text{AlK}\alpha$  1487 eV.

## CAPITULO IV RESULTADO Y DISCUSIÓN.

### 4.1 Análisis estructural de ZnO

En la figura 10 se muestra el difractograma de la película delgada de ZnO, los planos difractados pertenecen a la fase hexagonal wurtzita del ZnO. Los picos preferenciales fueron identificados en  $2\theta = 31.82^\circ$ ,  $34.44^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.62^\circ$ ,  $56.68^\circ$ ,  $62.94^\circ$ ,  $68.68^\circ$  los cuales pertenecen a los siguientes planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) perteneciente a la tarjeta PDF No. 01-075-15233. Los picos preferenciales demuestran la naturaleza policristalina de la Wurtzita [10], [29], [60], [66] y un ordenamiento aleatorio; Ohyama expone que el ordenamiento aleatorio depende de los diferentes precursores utilizados y la calcinación[10], [60].

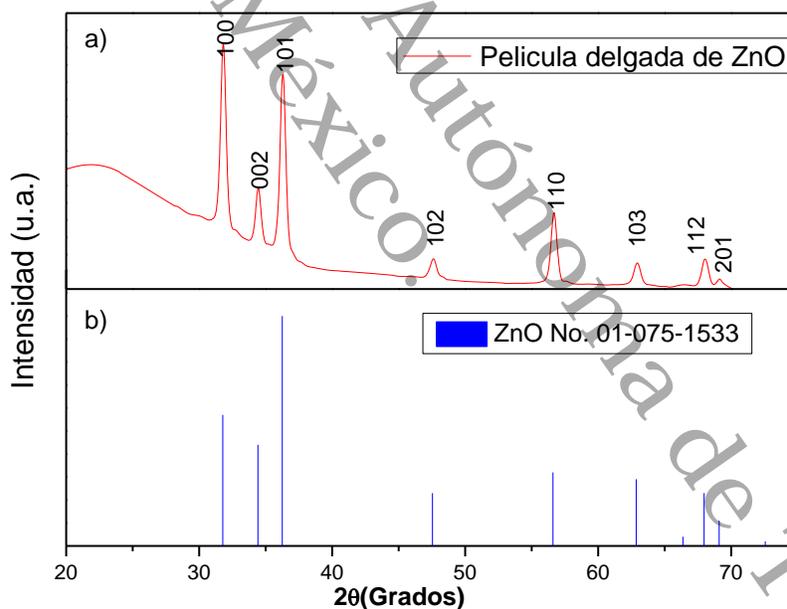


Figura 10 (a) XRD de la película delgada, (b) XRD patrón ZnO No. 01-075-1533

En la tabla 1 se observa los parámetros de red de la estructura cristalina de ZnO, fueron calculado usando la ley de Bragg (Ec.1.4.), junto con los datos obtenidos por la difracción de rayos X y la fuente monomática  $\text{CuK}\alpha$  1.5418 Å.

Tabla 2. Parámetros de red de ZnO.

Parámetro de red	a	b	c
ZnO	3.28 Å	3.28 Å	5.12 Å

Con la ecuación de Debye Scherrer (1.7) se calculó el tamaño de cristalito, dando como resultado 17.3 nm.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 1.7}$$

Donde  $D$  es el tamaño de cristalito,  $k$  es el factor de forma 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayo X del difractor (1.5418 Å),  $\beta$  es el ancho completo de la altura media (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción [65].

#### 4.2 Análisis óptico de ZnO.

En la figura 11a muestra el espectro de transmitancia. También puede verse una alta transparencia de la película delgada (>85%) en el rango visible, este valor puede cambiar más a la derecha, pues depende del número de capas de la muestra [64], así como del tamaño de grano, pues la dispersión hace difícil el paso de la luz cuando los granos son pequeños o muy densos [9]. La región de absorción ocurre entre 350 nm, en otras palabras, es cuando la energía del fotón es mayor que el band gap y es absorbida por el semiconductor, la conductividad eléctrica aumenta debido a la generación de electrón-hueco. Por lo tanto, la máxima fotocorriente fue alrededor de 350 nm correspondiente al  $E_g$ . Para calcular el valor de  $E_g$  de la curva de transmitancia se usó la Ec 1.8 [11], [12], [61].

$$\alpha(h\nu) \approx A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec 1.8}$$

Donde, la variación del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) depende de la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ),  $A$  es una constante relacionada a la probabilidad de transición, y  $n$  puede ser 1/2 o 2 si la transición del electrón es indirecta o directa

respectivamente [67]. El coeficiente de absorción puede determinarse a partir de la transmitancia con la Ec. 1.9.

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec 1.9}$$

Donde d es el espesor de la película y T de la transmitancia [60]. El valor de  $E_g$  se determina por la extrapolación de una recta en la región de la curva  $\alpha(h\nu)$  vs  $h\nu$ , en la figura 11b se muestra el  $E_g$  con un valor de 3.5 eV.

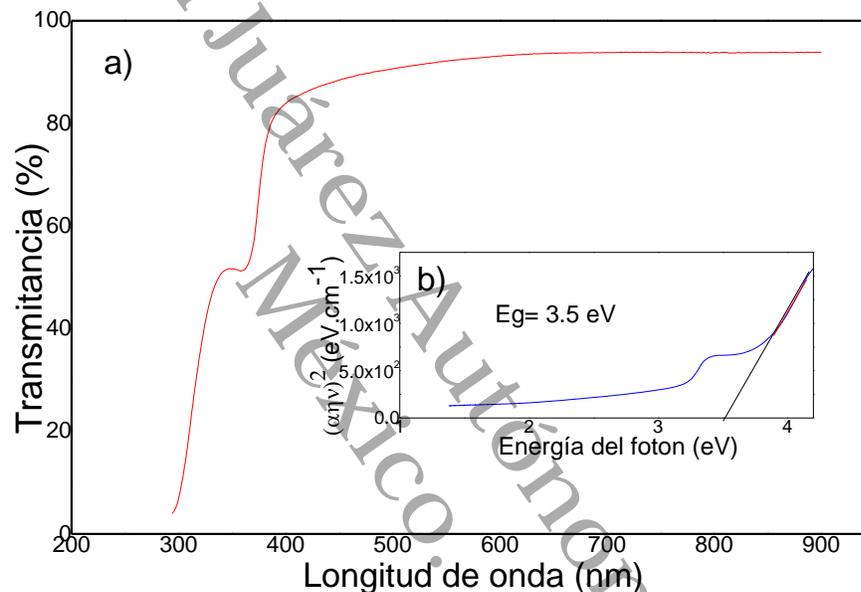


Figura 11 Espectroscopia óptica UV-Vis y  $E_g$  de la película delgada de ZnO.

En la figura 11b se observa otra transición electrónica, tal vez se deba a que se adjuntó átomos, moléculas o grupos funcionales no deseados en el producto final durante las reacciones químicas de los precursores en el sol gel, provocando alteraciones en las propiedades eléctricos y ópticos[68], también se ha reportado que es a causa de la porosidad residual.[69]

### 4.3. Análisis morfológicos de ZnO.

En la figura 12 se observa la topografía de la película de ZnO, tiene una desviación cuadrática de la altura media (RMS) de 3.17 nm, lo que indica que tan plana está la superficie, la forma de los granos es cuasi esferas, eso se causa del efecto del pH 6 ocasionado al tener dietanolamina durante el hidrolisis del sol gel, esto provoca un cambio en la energía límite de los granos dando esta forma.

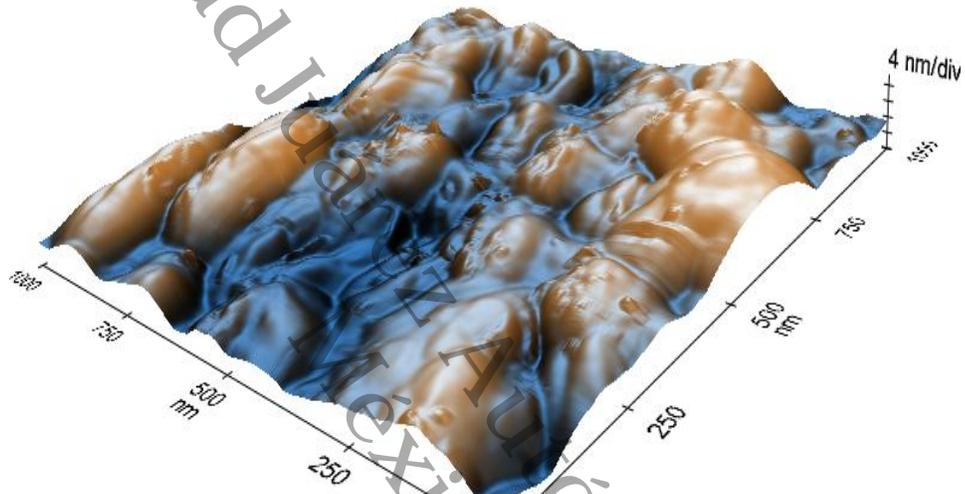


Figura 12 Morfología de la película delgada de ZnO por AFM.

#### 4.4 Análisis estructural de CuO.

En la figura 13a se muestra los 3 difractograma de las muestras a diferentes temperaturas.

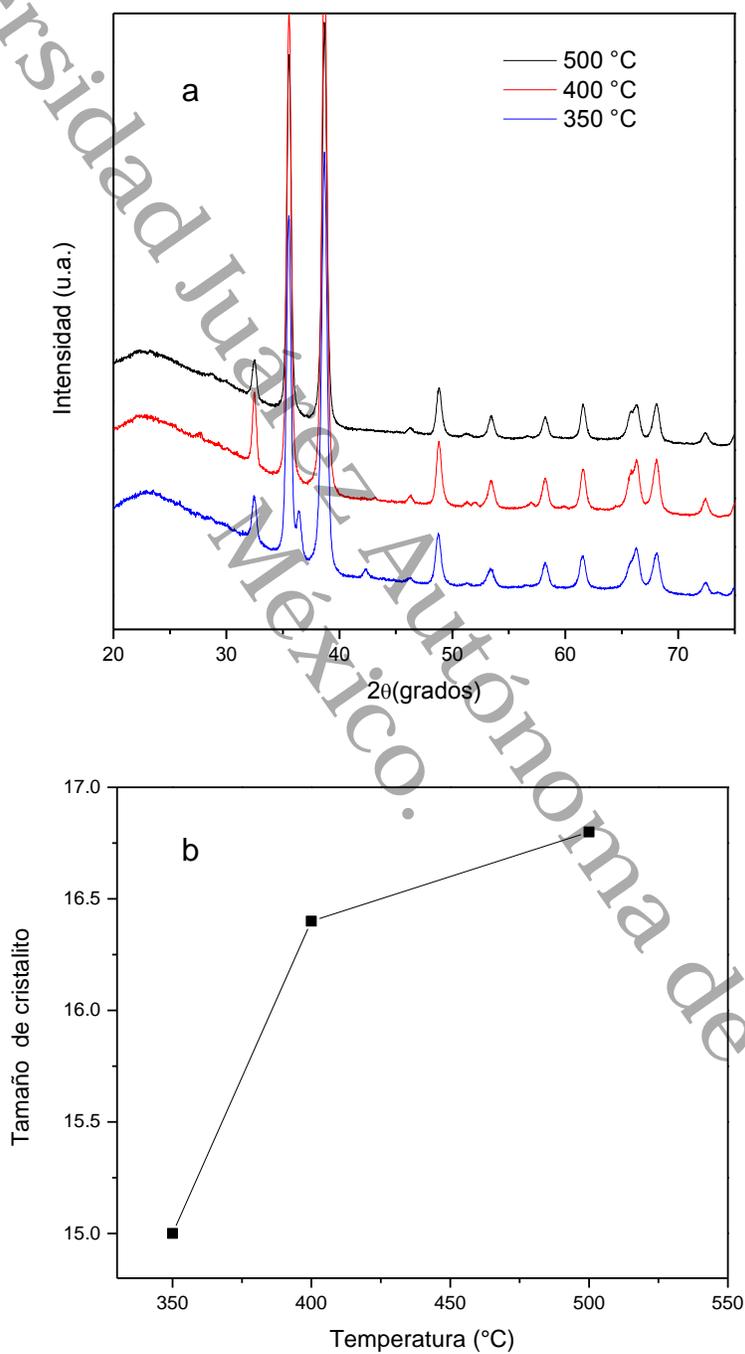


Figura 13 a) XRD de CuO a 3 diferentes temperaturas, b) tamaño de cristalito.

En la figura 13b se muestra el tamaño de cristalito que aumenta, al incrementar la temperatura, esto se debe a la maduración de Ostwald, consiste a una pérdida de energía en la superficie de los cristalitos, los cristales más pequeños tienen una mayor área de superficie con relación al volumen así que tiene más facilidad de fundirse con los cristales más grandes al aumentar la temperatura [70].

En la figura 14 se muestra a detalle los planos cristalinos difractados de la muestra a 350 °C, se observa dos fases cristalinas del óxido de cobre, la fase monoclinica tenorita de CuO (01-089-5899) y la fase cubica cuproso de Cu<sub>2</sub>O (01-071-3645).

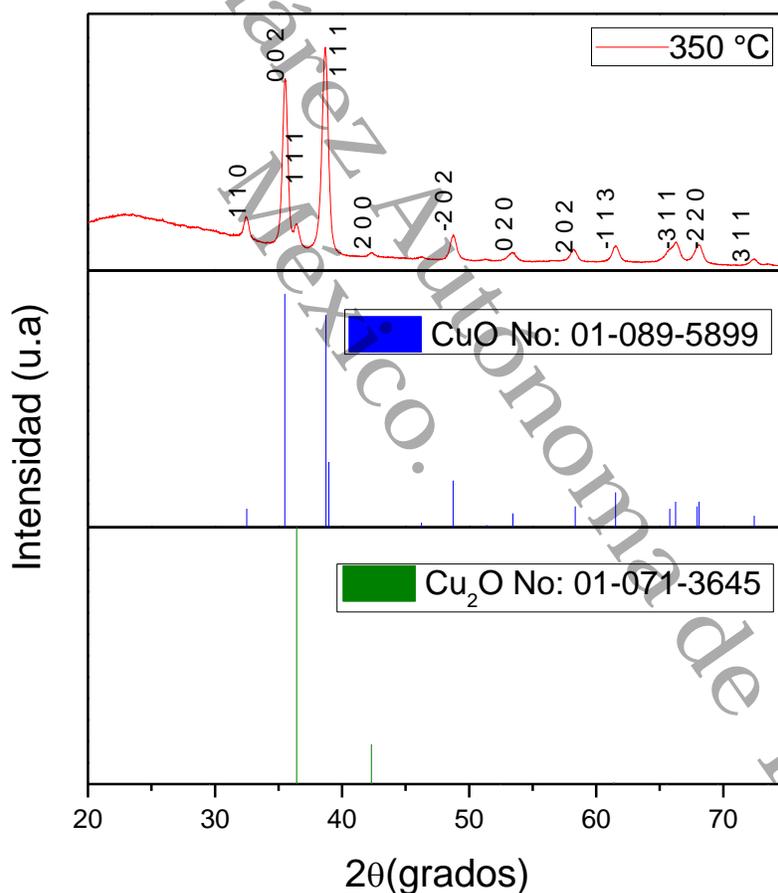


Figura 14 XRD de la película delgada de CuO a 350 °C

La fase deseada, es la estructura monoclinica tenorita de CuO, la cual se observa en la figura 15a y b, donde los planos difractados de la muestra a 400°C y 500 °C respectivamente, pertenecen a la tarjeta PDF 01-089-5899, comprobando la fase deseada, por lo tanto, se necesita otra prueba de caracterización para determinar cuál es la adecuada para nuestro trabajo.

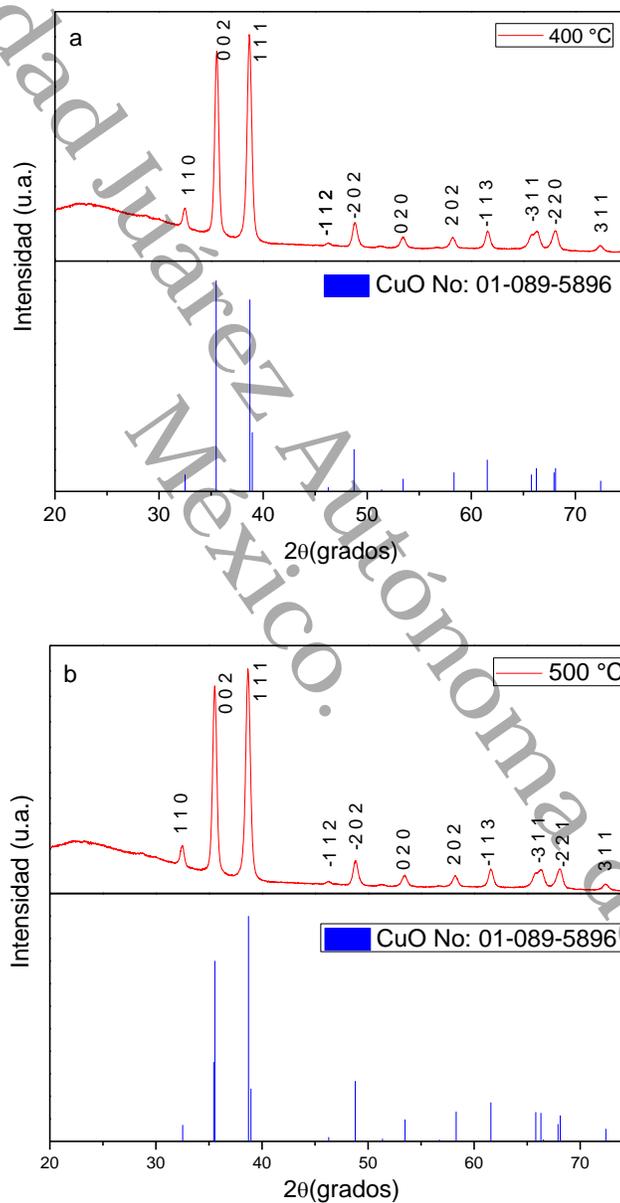


Figura 15 XRD de la película delgada de CuO a) 400 °C y b) 500 °C

#### 4.5 Análisis óptico de CuO.

La espectroscopia UV-Vis, es el método de caracterización usado en este trabajo para seleccionar la muestra que absorba más el espectro en la región visible, en la figura 16 se muestra el espectro de las películas delgadas de 400 °C y 500 °C, ambas absorben gran parte de la luz visible, sin embargo, se observa que la región de absorción de la muestra de 400 °C absorbe más que la muestra de 500 °C, esto puede ser la dispersión de la luz, a causa el tamaño de grano, pues a mayor temperatura los tamaños de granos crecen debido a la madurez Ostwald, pues los cristales pequeños tiene mayor área superficial, esto permite fundirse con cristales más grandes al aumentar la temperatura.

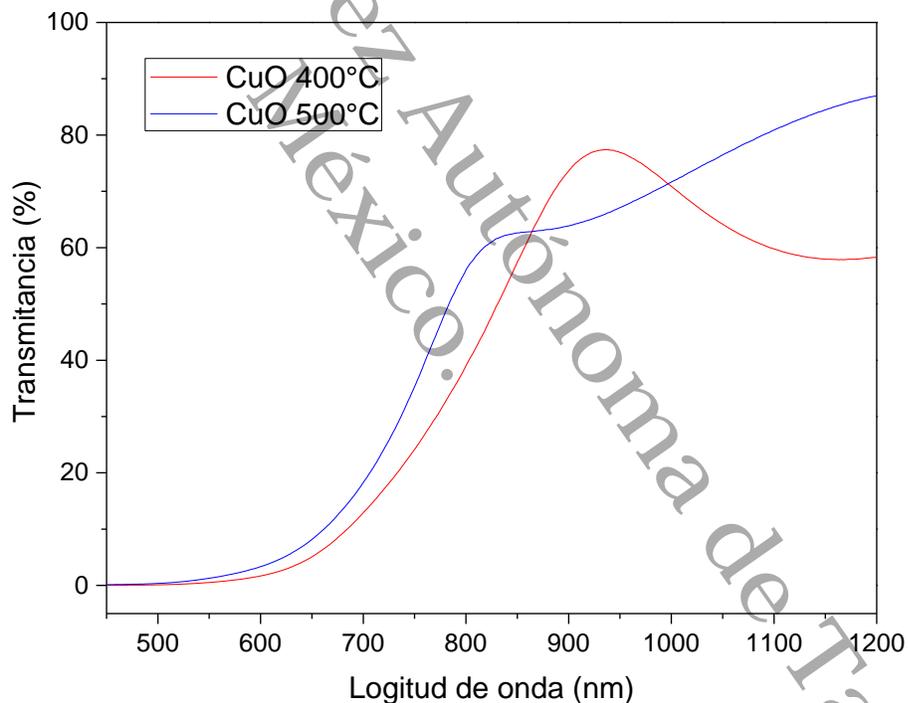


Figura 16 Espectroscopia UV-Vis para película delgada de 400°C y 500 °C

Una vez seleccionada la muestra a 400 °C, se calculó el  $E_g$  empleando la ecuación de Tauc (Ec. 1.7) dando un valor de 1.2 eV el cual se encuentra dentro

del rango (1.2 a 1.5 eV) publicado para el semiconductor de CuO [71] y se muestra en la figura 17. Por lo tanto, la muestra a 400 °C es la que presentó la fase cristalina deseada y la mayor absorción en la región visible de la luz.

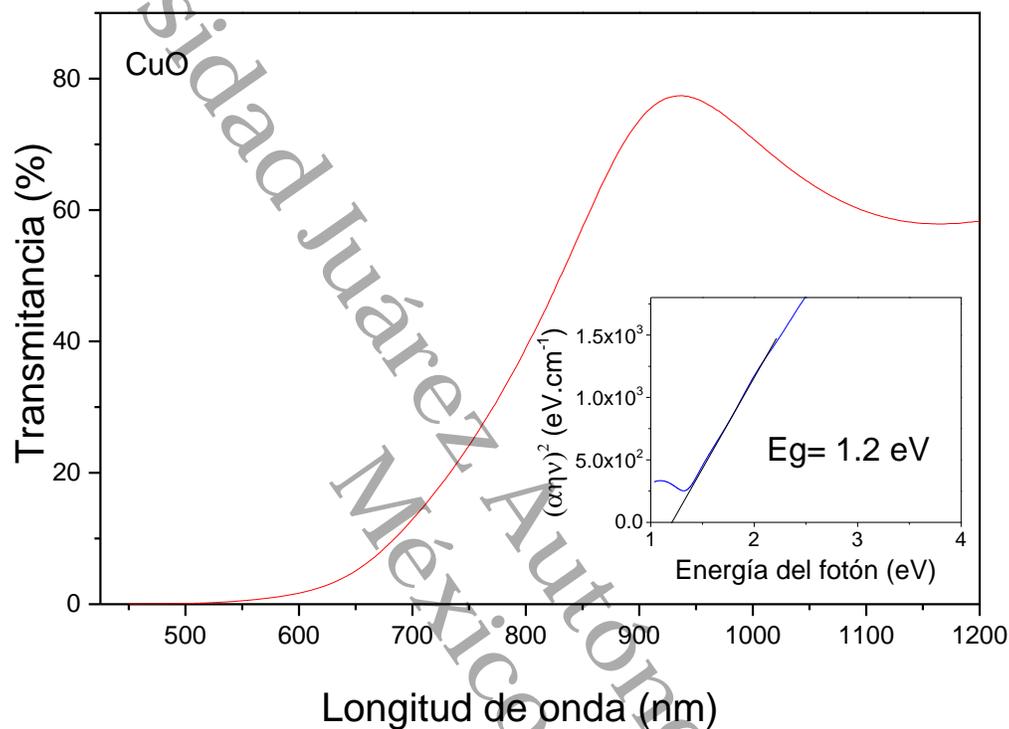


Figura 17 Cálculo de  $E_g$  para la muestra de 400°C.

#### 4.6 Análisis morfológico de CuO.

En la figura 18 se muestra la morfología que concuerda con Jong Seok Jeong et al [72]. Él reporta que la forma de nanohilos se obtiene después de la calcinación del cobre metálico depositado por evaporación térmica. Otro factor para obtener los nanohilos es la calcinación, a temperatura mayor a 400 °C se obtiene hilos, esto se debe al aumentar la temperatura la tensión en los límites granos (forma de granos a 300 °C) aumenta durante la oxidación del cobre metálico, generando los hilos [73]. Esta morfología tiene aplicaciones en celdas solares al tener

grandes superficies permite transportar los electrones más rápidos que la forma de esferas [10].

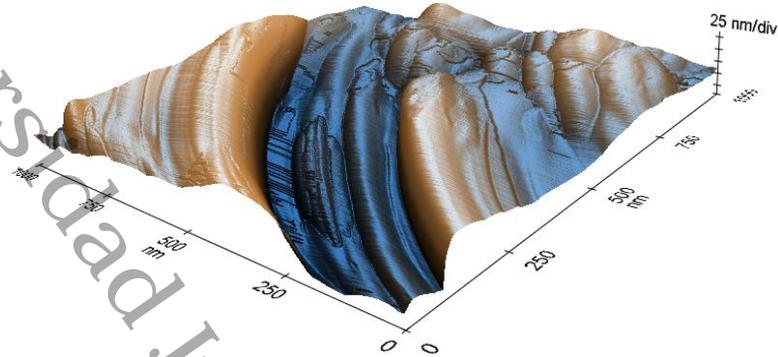


Figura 18 Morfología de la película delgada de CuO por AFM.

#### 4.7 Prueba de adherencia de película delgada de ZnO/CuO.

El acoplamiento de la película delgada de ZnO/CuO fue depositado sobre un sustrato de óxido de indio dopado con estaño (ITO), el ITO ( $10 \Omega/\text{sq}$ ), previamente lavado con el método mencionado en la metodología.

El depósito se llevó a cabo al usar el sol de la síntesis de ZnO, depositado por dip-coating, se hicieron 10 capas y se calcinó, después esa película delgada se le agregó cobre metálico dentro de la evaporadora térmica y se volvió a calcinar para oxidar el cobre, el proceso se visualiza en la figura 19.

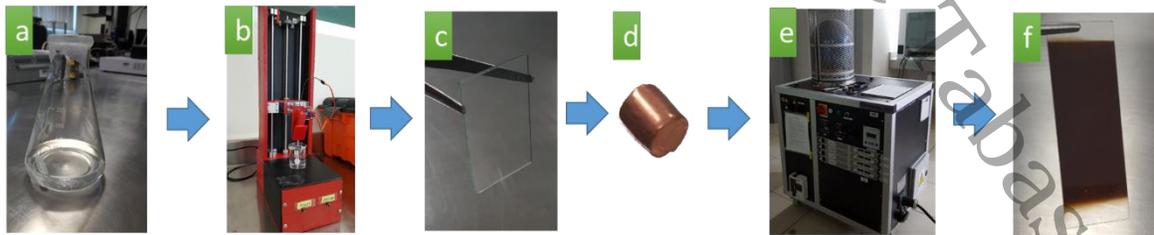
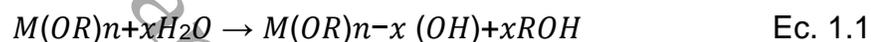


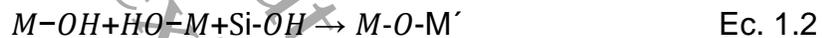
Figura 19 Proceso de acoplamiento de la película delgada. a) sol de la síntesis de ZnO, b) depósito por Dip-Coating, c) película delgada de ZnO, d) cobre metálico, e) evaporadora térmica, f) película delgada de ZnO/CuO.

Para comprobar la resistencia mecánica de la película delgada se puso a prueba la adherencia descrita en la metodología.

En la figura 20 a), b), se observa la cuadrícula hecha sobre las películas de ZnO y ZnO/CuO, llegando al sustrato, el resultado se puede ver en la figura 20 c), d), donde ambas películas soportaron la prueba, al no existir desprendimiento dentro de la cuadrícula, se le asignó un valor de 5B. Esta adherencia se debe a la formación de enlaces químicos M-O-M', donde M es el ion metálico de la película, producto de la hidrólisis del alcóxido formando grupos alcoxi(-M-OR) e hidroxilo(-M-OH) Ec. 1.1



y M' es el ion metálico del sustrato y en él hay grupos Si-OH y reaccionan con el metal -OH o OR del sol durante el recubrimiento Ec. 1.2 [63].



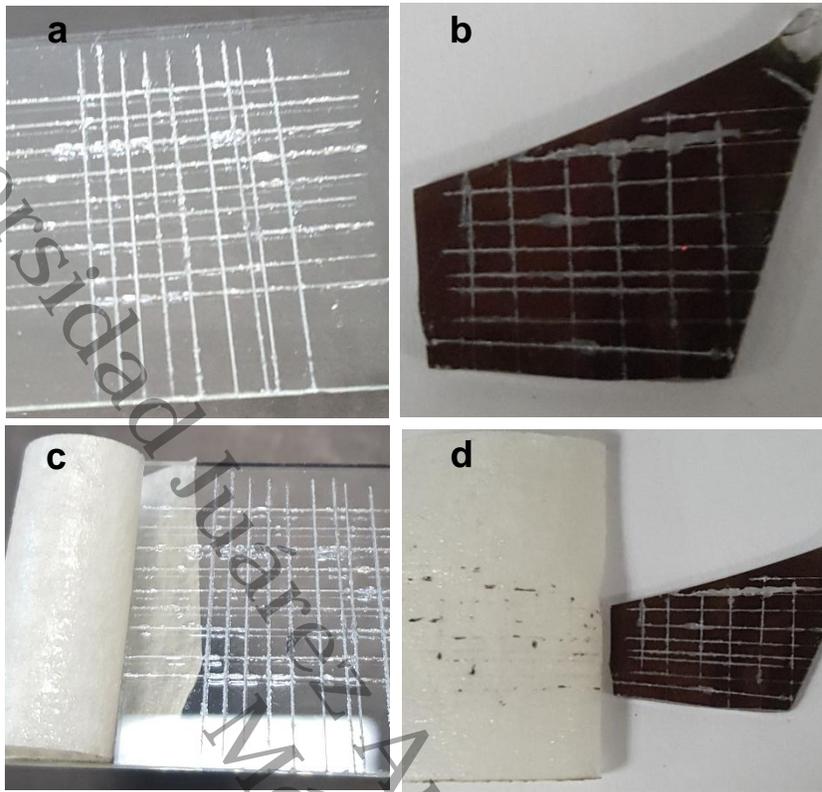


Figura 20 a) película de ZnO, b) película de ZnO/CuO, c) película ZnO después de la prueba, d) película ZnO/CuO después de la prueba.

#### 4.8 Heterounión.

En el subtema anterior se explicó el acoplamiento de las películas delgadas de ZnO y CuO, en esta sección se analizará las propiedades de ambas películas y la comprobación de la heterounión.

##### 4.8.1 Análisis estructural de la heterounión.

En la figura 21 se muestra el difractograma de la unión de los ZnO/CuO depositado sobre ITO,

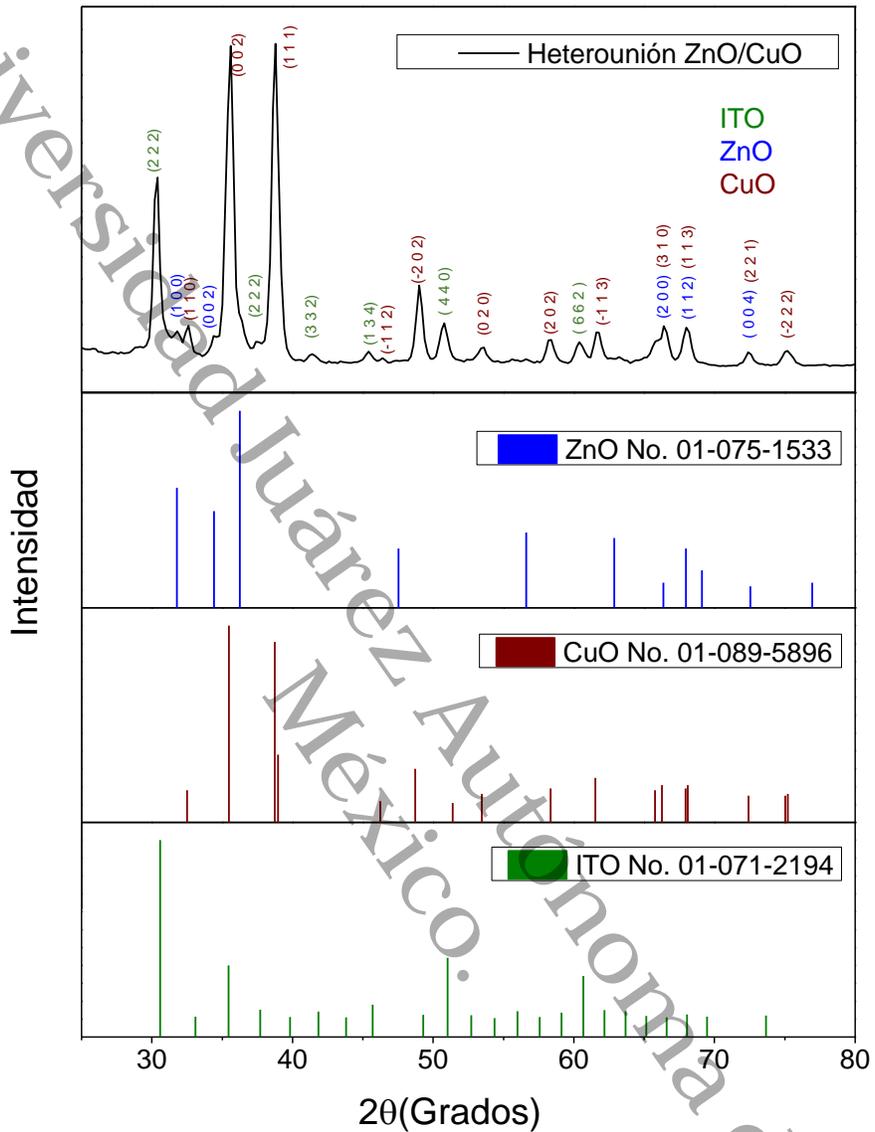


Figura 21 Difractograma de la película delgada de ITO/ZnO/CuO.

Los planos cristalinos difractados concuerdan con las tarjetas PDF 01-071-2194, PDF 01-075-1533 y PDF 01-089-5896 que pertenece a la fase óxido de indio cúbica  $\text{In}_2\text{O}_3$ , la fase wurtzita hexagonal del ZnO y la fase tenorita monoclinica del CuO respectivamente.

Los primeros tres picos preferenciales al ZnO (PDF 01-075-1533), son (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) los 2 primeros (1 0 0) y (0 0 2) tienen una intensidad baja en el difractograma, esto tal vez se deba a su bajo porcentaje en peso del ZnO [74], el pico (1 0 1) no se logra observar, ocasionado por el traslape con el plano (0 0 2) del CuO. También se observan los planos (2 0 0), (1 1 2), (0 0 4), con una intensidad diferente a los primeros planos, esto puede ser atribuido a la naturaleza de la wurtzita que es policristalina [10], [29], [60], [66] y un ordenamiento aleatorio.

El CuO tiene sus tres picos preferenciales al inicio al igual que el ZnO, los dos últimos son los de mayor intensidad, con base en el PDF 01-089-5896 concuerda con el difractograma, la orientación de CuO está dada por los planos (0 0 2) y (1 1 1).

Con respecto al ITO, una parte de sus planos se traslapan con los planos de ZnO y CuO. Sin embargo, el plano (2 2 2) es el plano con mayor intensidad, los picos concuerdan con el PDF 01-071-2194 perteneciente a la estructura cubica del óxido de indio dopado con estaño.

Por último, se observa que ZnO y CuO son cristalinos y sin impurezas.

Los tamaños de cristalitas fueron determinados por la ecuación de Debye Scherrer. Ec 1.7

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 1.7}$$

Tabla 3 Tamaño de cristalito de cada material.

Muestra	2θ	β	D nm	hkl
ITO	30.29	0.4697	17.5	2 2 2
ZnO	32.5	0.38	21.8	1 0 0
CuO	38.5	0.5573	15.1	0 0 2

Se observa que el tamaño de cristalitas para ZnO aumento, tal vez se deba a las dos calcinaciones que se realizó, la primera para oxidar el ZnO y luego la segunda calcinación al oxidar el cobre metálico. En el caso de CuO, el tamaño de cristalito disminuyo, eso ayudará a mejorar la dispersión de la luz, es decir, logrará la mejorar la absorbancia de la luz.

#### 4.8.2 Análisis óptico de la heterounión.

La región de absorción del ZnO fue en 350 nm (Análisis óptico de ZnO) y 650 nm para CuO (Análisis óptico de CuO), la absorción de CuO ocurre en UV y visible, en la figura 22 se muestra el espectro de ambos (ITO/ZnO/CuO), hay un desplazamiento de la región de absorción, que es aproximadamente en medio de los valores individuales de ZnO y CuO, este cambio puede ser debido a la heterounión, pues mejora la región de absorción, el CuO que utiliza la luz visible de ZnO [69], esto es un crecimiento en la fotorespuesta en el espectro visible y está relacionado a la alta absorción óptica, así como a la  $E_g$  [70] y el doblamiento de las bandas que entran en equilibrio en la heterounión de ZnO y CuO.

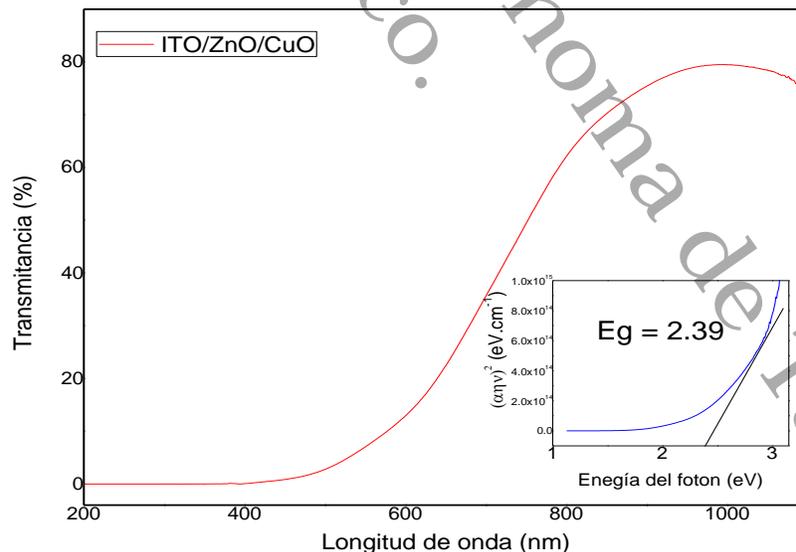


Figura 22 Espectroscopia UV-Vis del acoplamiento de las dos películas delgadas.

#### 4.8.3 Análisis de estados químicos de la heterounión.

Para comprobar la composición elemental y la energía de enlace se usó la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), La imagen 23 c) es el survey el muestra ZnO/CuO, su espectro contiene los picos de Zn, Cu, O, W, C, los cuales confirman la existencia de Zn, Cu, y O en la superficie de ZnO/CuO, sin embargo también aparecen picos de W y C, el tungsteno corresponde al crisol usado para evaporar el cobre metálico, pues al estar a una alta temperatura parte de su material se depositó también sobre la película delgada y con respecto al carbón neutro es considerado un contaminante en la superficie, el cual tiene una energía de enlace de 284.05 eV, este valor fue empleado para hacer las correcciones de los datos obtenidos. También se muestra los survey de ZnO y CuO, figura 23 a) y figura 23 b) respectivamente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

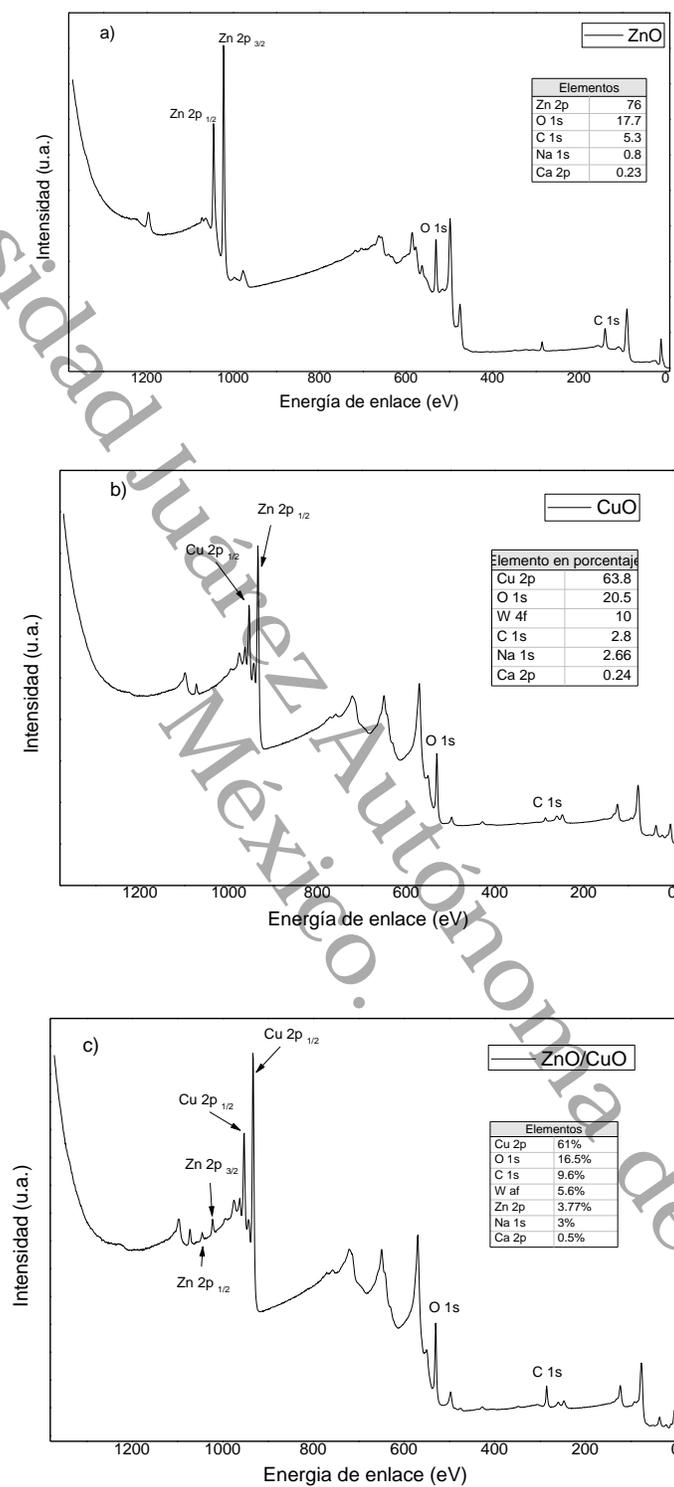


Figura 23 Survey XPS de la muestra ZnO a), CuO b), ZnO/CuO c).

En la figura 25 se muestra el nivel del núcleo Zn 2p, tiene dos picos con una energía de enlace de 1021.02 eV y 1044.18 eV, que pertenece a Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>1/2</sub>, con una división del orbital del spin de alrededor de 23.2 eV, valores que corresponde al ZnO [75]. La forma y la intensidad del pico Zn 2p<sub>3/2</sub> indica que la especie Zn es un estado completamente oxidado [76]. Los picos de Zn 2p de ZnO/CuO se encuentran ligeramente desplazados hacia el nivel de energía de enlace más altos, este desplazamiento en el nivel del núcleo indica un doblamiento en la banda debido el hecho de que el nivel de Fermi de los semiconductores debe alinearse con el mismo valor [77] [78]. Esto demuestra la heterounión entre ZnO/CuO. También se demuestra una mejora eléctrica pues indica la fácil transferencia de los electrones entre el ZnO y CuO, esto se ve reflejado en la región de absorción del análisis óptico de ZnO/CuO.

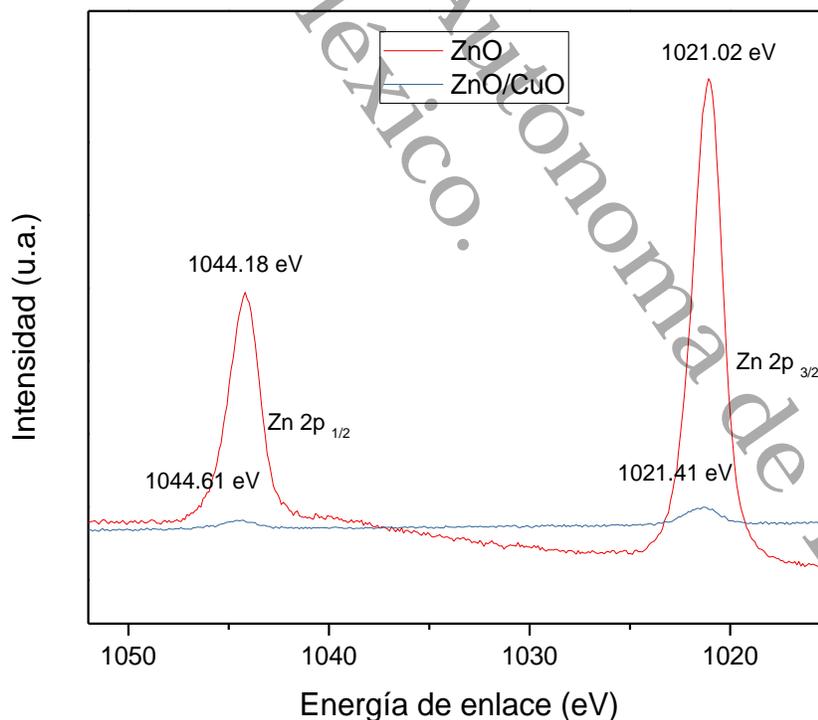


Figura 24 Espectroscopía XPS de la energía de enlace de ZnO y ZnO-CuO

Para el Cu 2p, se observa la figura 25 que tiene dos señales de energía de enlace de 931.98 eV y 951.86 eV correspondiente a Cu 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>1/2</sub> respectivamente, En la deconvolución de Cu 2p<sub>3/2</sub> hay un pico 933.57 eV indican que hay un estado de oxidación de 2<sup>+</sup> y otro pico en 931.46 eV que se asocia a los iones metálicos del Cu, esto indica que hay partes del material no se logró oxidar por completo en la película delgada de CuO, en el espectro también contiene dos picos característicos, que pertenece a las señales satélites, las señales satélites pertenecen a la fase CuO, estas señales se reducen por la reducción de la electronegatividad del Cu [79].

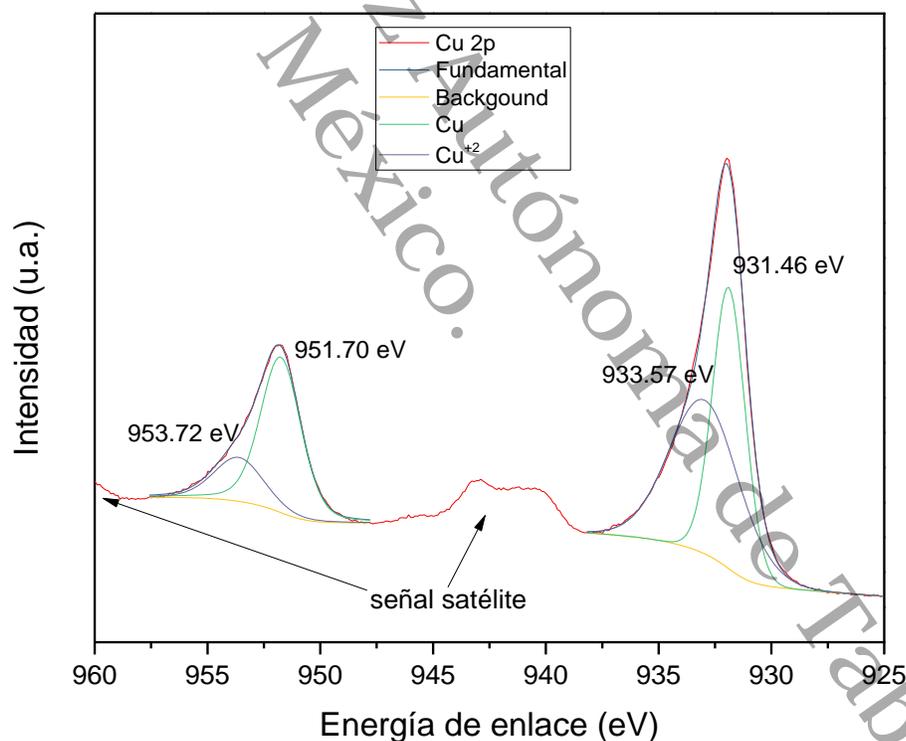


Figura 25 Espectroscopía XPS de la energía de enlace de CuO

En la figura 26 se aprecia el espectro O 1s, el pico asociado al oxígeno se encuentra en el rango perteneciente a los óxidos metálicos 528-531 eV [59]. En la deconvolución hay un pico en 528.97 eV indica que es ion pertenece a ZnO y el pico en 529.77 eV pertenece a CuO.

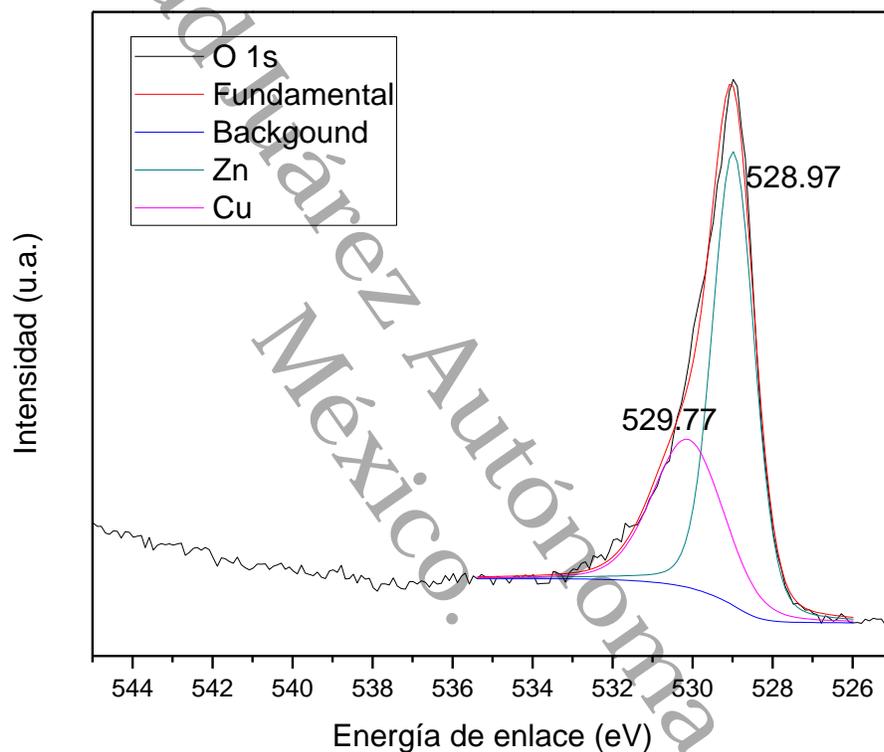


Figura 26 Espectroscopía XPS de la energía de enlace O 1s

#### 4.9 Diagrama de bandas de la heterounión.

En la figura 27 se observan las bandas de valencias obtenidas de las mediciones en el espectrofotómetro XPS y la figura 28 muestra el esquema de las bandas de valencia y conducción antes y después del acoplamiento. Los cálculos fueron

usaron el modelo (Ec 1.10) de Mulliken [80] y el modelo (Ec 1.11) de Anderson [81].

$$E_{CB} = X - E^C - 0.5E_g \quad \text{Ec 1.10}$$

Donde  $E_{CB}$  es la potencial banda de conducción,  $X_2$  es la electronegatividad absoluta del semiconductor,  $X_1$  es la afinidad electrónica  $E^C$  es la energía del electrón libre en la escala del hidrógeno y  $E_g$  es el band gap.

$$\Delta E_C = X_2 - X_1 \quad \text{Ec 1.11}$$

$$\Delta E_V = E_{g2} - E_{g1} + \Delta E_C \quad \text{Ec 1.12}$$

Donde  $\Delta E_C$  es el ajuste de la banda de conducción y  $\Delta E_V$  es el ajuste de la banda de valencia.

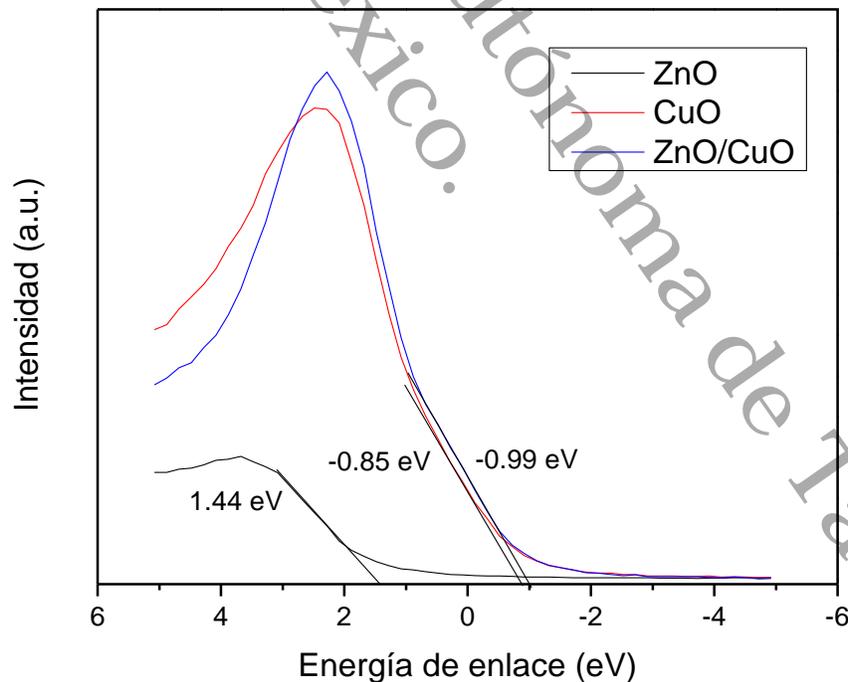


Figura 27 Bandas de valencia para ZnO, CuO y ZnO/CuO.

Bajo la iluminación, el fotón interacciona con los electrones de la banda de valencia del ZnO y al obtener energía llega a niveles energéticos altos como a la banda de conducción, los electrones fotogenerados se desplazan de la banda de conducción de ZnO a la banda de conducción de CuO y de acuerdo a los principios termodinámicos, es decir los huecos fotogenerados se mueven en la banda de valencia del ZnO a la banda de valencia del CuO [77], En otras palabras se establece un flujo de electrones al momento que incide una longitud de onda con energía suficiente para excitar al material.

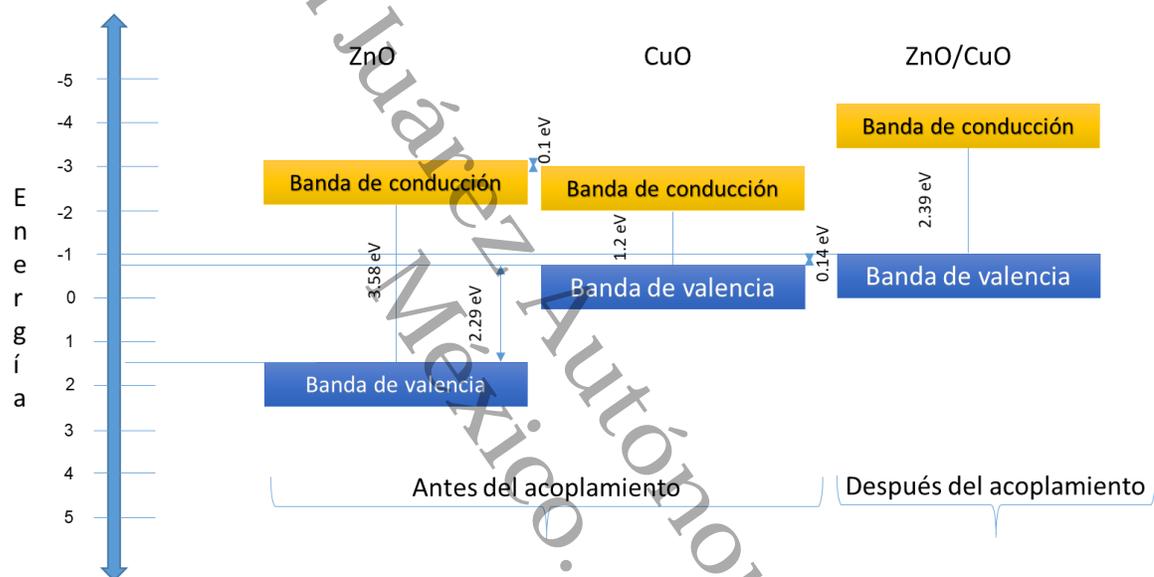


Figura 28 Doblamiento de bandas antes del acoplamiento ZnO, CuO y después del acoplamiento ZnO/CuO.

Tabla 4 Tabla de valores del doblamiento de bandas.

	$E_g$	Banda de V.	Banda de C.	$\Delta$ B.V.	$\Delta$ B.C.
ZnO	3.58	1.44	-2.14	2.29	0.09
CuO	1.2	-0.85	-2.05		
ZnO/CuO	2.39	-0.99	-3.38	0.14	1.33

## CAPÍTULO V CONCLUSIÓN

Los planos cristalográficos obtenidos en los difractograma pertenecen a la tarjeta No. 01-075-1533 y No. 01-089-5899 que indican una estructura hexagonal wurtzita y monoclinica tenorita para ZnO y CuO respectivamente. Las películas delgadas también presentan alta cristalinidad como se aprecian en los difractograma y en los surveys, esto es debido a que los métodos de síntesis y depósitos utilizados para su obtención, permite el control de las características del material y una alta homogeneidad. También permitió la formación de enlaces químicos M-O-M entre la película y el sustrato, generando una alta adherencia.

Los métodos de depósitos dieron como resultado una rugosidad de 3.17 nm y 27.8 nm e indica una gran área de acople entre las películas. La morfología de hilo de CuO, es deseada para aplicaciones en celdas solares, pues es una mejora en parámetro eléctrico de menor resistencia, dicha morfología permite un mejor transporte de electrones que la forma esférica, debido a que tiene una mayor área de superficie. Otro factor importante en las celdas solares, son los parámetros ópticos, esta fue la obtención de una alta transmitancia de ZnO y una alta absorbancia en la región visible.

La espectroscopia XPS demuestra la existencia de una heterounión, al observar un ligero desplazamiento de la energía del núcleo de ZnO hacia los niveles de energía del CuO e indica un doblamiento de bandas, esto se producto de la cristalinidad de ZnO y CuO, también del método de depósito que permite depositar capas a níeveles sub-nanométricas. Como resultado provoca una mejora en el transporte de electrones de ZnO a CuO, esto último es una mejora en los parámetros eléctricos, pues permite el flujo de electrones ocasionado por las transiciones electrónicas usando la energía de fotones con longitudes de onda menores comprado con solo un acople convencional ZnO-CuO.

La brecha de banda prohibida ( $E_g$ ) de ZnO y CuO es 3.58 eV y 1.2 eV respectivamente, al tener la heterounión el valor de  $E_g$  fue de 2.39 eV. Lo que

indica una mejora en el parámetro óptico, debido al crecimiento de la fotorespuesta en la región de la luz visible, la causa es la absorción de la luz visible por CuO obtenida de la transmitida por ZnO y debido al doblamiento de bandas de la heterounión.

Por último las afinidades electrónicas en el vacío el ZnO y CuO permite una heterounión de clase II, la cual es adecuada para mejoramiento en aplicaciones de celdas solares.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

## CAPÍTULO VI RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

Antes de finalizar, se desea sugerir algunas recomendaciones a futuros estudiantes que tengan interés en el proyecto, con base a los resultados y las conclusiones:

- Obtener una morfología de hilos en la superficie del ZnO, para mejorar el flujo de electrones.
- Estudiar y obtener una orientación preferencial de los planos cristalinos del ZnO.
- Depositar la película delgada de ZnO por un método físico y la película delgada de CuO por un método químico.
- Realizar un estudio sobre contactos, para colocarlos en la capa P (CuO), para completar la celda solar y poder medir corriente-voltaje.

## REFERENCIAS

- [1] M. T. Goodarzi and H. Eshghi, "Fabrication and characterization of CuO/ZnO:Al photo-diode prepared by spray pyrolysis method," *Mater. Lett.*, vol. 215, pp. 79–82, 2018.
- [2] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 293–340, 2005.
- [3] Y. C. Chang, "Low temperature and large-scale growth of ZnO nanoneedle arrays with enhanced optical and surface-enhanced Raman scattering properties," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 225, pp. 498–503, 2016.
- [4] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 4, p. 455, May 2005.
- [5] M. Izaki, T. Shinagawa, K. T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, and A. Tasaka, "Electrochemically constructed p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 3326–3329, 2007.
- [6] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, and Y. Liu, "Electrospun Nanofibers of p-Type NiO/n-Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2915–2923, Oct. 2010.
- [7] T. Minami, T. Miyata, and Y. Nishi, "Cu<sub>2</sub>O-based heterojunction solar cells with an Al-doped ZnO/oxide semiconductor/thermally oxidized Cu<sub>2</sub>O sheet structure," *Sol. Energy*, vol. 105, pp. 206–217, 2014.
- [8] H. Lahmar, F. Setifi, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia, "On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction," *J. Alloys Compd.*, vol. 718, pp. 36–45, 2017.

- [9] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "Structure , morphology , photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol – gel dip-coating method," *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 275–280, 2013.
- [10] M. R. A. Cruz, G. O. Zarzosa, G. M. Castañón, and J. R. Martinez, "Characterization of ZnO threads obtained using dip coating method at room temperature," *Mater. Lett.*, vol. 78, pp. 159–161, 2012.
- [11] A. Benaboud, M. Zaabat, M. S. Aida, B. Boudine, and S. Benzitouni, "Optik Fe 2 O 4 / ZnO-nanowires synthesis by dip-coating for Orange II-dye photodegradation," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 144, pp. 397–405, 2017.
- [12] T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida, and B. Boudine, "Superlattices and Microstructures Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin fi lms prepared by sol e gel method," *Superlattices Microstruct.*, vol. 88, pp. 315–322, 2015.
- [13] W. F. Smith and J. Hasemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hil. 2006.
- [14] M. Grundmann, *The physics of semiconductors*, Springer. 2006.
- [15] S. Ebnesajjad, "15 - Applications in Microelectronics Industry," pp. 509–530, 2002.
- [16] P. Y. Yu and M. Cardona, *Introduction*, vol. 53, no. 9. 2010.
- [17] A. Hernandez-Ramírez and I. Medina-Ramírez, *Semiconducting materials photocatalytic semiconductors*. 2016.
- [18] L. Zhang and M. Jaroniec, "Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, pp. 2–17, 2018.

- [19] G. Fang, J. Liu, J. Wu, M. Li, X. Yan, and D. Wang, "A generic strategy for preparation of TiO<sub>2</sub>/BixMyO<sub>z</sub> (M = W, Mo) heterojunctions with enhanced photocatalytic activities," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 475, no. September 2018, pp. 785–792, 2019.
- [20] H. Kroemer and H. Kroemer, "Barrier control and measurements : Abrupt semiconductor heterojunctions," vol. 433, no. 1984, 2015.
- [21] J. A. Phys and B. Amin, "Van der Waals heterostructures of P , BSe , and SiC monolayers Van der Waals heterostructures of P , BSe , and SiC monolayers," vol. 094301, no. February, 2019.
- [22] B. J. Skromme and G. K. Sujan, "Semiconductor Heterojunctions," *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, Jan. 2018.
- [23] E. Płaczek-Popko, "Top PV market solar cells 2016," *Opto-electronics Rev.*, vol. 25, no. 2, pp. 55–64, 2017.
- [24] I. Udom, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, A. F. Hepp, and D. Y. Goswami, "One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 6, pp. 2070–2083, 2013.
- [25] D. Li *et al.*, "Preparation and gas-sensing performances of ZnO/CuO rough nanotubular arrays for low-working temperature H<sub>2</sub>S detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 254, pp. 834–841, 2018.
- [26] D. Zhang, J. Zhang, Z. Guo, and X. Miao, "Optical and electrical properties of zinc oxide thin films with low resistivity via Li-N dual-acceptor doping," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 20, pp. 5962–5968, 2011.
- [27] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, and S. J. Young, "Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1–2, pp. 674–677, 2009.

- [28] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009.
- [29] E. Alarfaj and A. Subahi, "Superlattices and Microstructures The influence of external magnetic field on the structural and optical properties of nanocrystalline ZnO thin films prepared by dip coating method," *SUPERLATTICES Microstruct.*, vol. 86, pp. 508–517, 2015.
- [30] R. Li *et al.*, "Ionic liquid precursor-based synthesis of CuO nanoplates for gas sensing and amperometric sensing applications," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 168, pp. 156–164, 2012.
- [31] K. Jindal, M. Tomar, and V. Gupta, "CuO thin film based uric acid biosensor with enhanced response characteristics," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 38, no. 1, pp. 11–18, 2012.
- [32] Z. Yin, Y. Ding, Q. Zheng, and L. Guan, "CuO/polypyrrole core-shell nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 20, no. 1, pp. 40–43, 2012.
- [33] T. Jarlborg, "Effects of spin-phonon interaction within the CuO plane of high-TCsuperconductors," *Phys. C Supercond. its Appl.*, vol. 454, no. 1–2, pp. 5–14, 2007.
- [34] M. ul haq, M. Iqbal, M. A. Z. G. Sial, S. Shabbir, M. Siddiq, and A. Iqbal, "Effect of Fe doping on the crystallinity of CuO nanotubes and the efficiency of the hybrid solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 335, pp. 112–118, 2017.
- [35] B. Balamurugan and B. R. Mehta, "Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 396, no. 1–2, pp. 90–96, 2001.
- [36] S. S. Joshi, S. F. Patil, V. Iyer, and S. Mahumuni, "Radiation induced synthesis and characterization of copper nanoparticles," *Nanostructured* •

- Mater.*, vol. 10, no. 7, pp. 1135–1144, 1998.
- [37] M. Guo, M. P. Yadav, and T. Z. Jin, “Antimicrobial edible coatings and films from micro-emulsions and their food applications,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 263, no. October, pp. 9–16, 2017.
- [38] T. Fukasawa, A. Horigome, A. D. Karisma, T. Ishigami, and K. Fukui, “Synthesis of potassium-type zeolites by the reverse-micelle method with microwave heating,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 555, no. May, pp. 532–538, 2018.
- [39] B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, and J. S. Kim, “Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, no. 2, pp. 417–424, 2007.
- [40] M. Salavati-Niasari and F. Davar, “Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 441–443, 2009.
- [41] M. Wang *et al.*, “Materials Science in Semiconductor Processing Sol-gel-derived ZnO / Cu / ZnO multilayer thin films and their optical and electrical properties,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 51, pp. 55–59, 2016.
- [42] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, and H. Nishinaka, “Roles of hydrogen and nitrogen in p-type doping of ZnO,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 441, no. 1–3, pp. 68–71, 2007.
- [43] Y. Wang *et al.*, “Coupled iron, sulfur and carbon isotope evidences for arsenic enrichment in groundwater,” *J. Hydrol.*, vol. 519, no. PA, pp. 414–422, 2014.
- [44] H. Tampo *et al.*, “The effects of thermal treatments on the electrical properties of phosphorus doped ZnO layers grown by MBE,” *J. Cryst. Growth*, vol. 278, no. 1–4, pp. 268–272, 2005.

- [45] Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, and M. Caglar, "Crystalline structure and morphological properties of undoped and Sn doped ZnO thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 46, no. 3, pp. 469–475, 2009.
- [46] U. Wahl, E. Rita, J. G. Correia, A. C. Marques, E. Alves, and J. C. Soares, "Lattice location of implanted As in ZnO," *Superlattices Microstruct.*, vol. 42, no. 1–6, pp. 8–13, 2007.
- [47] S. Lee *et al.*, "Effects of precursor concentrations on ZnO nano-fibrous thin films grown by using the sol-gel dip-coating method," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 61, no. 12, p. 1925, 2012.
- [48] E., P. Durán, C. Moure, and J. F. Fernández, "Películas delgadas fabricación y aplicaciones," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr. ISSN 0366-3175, Vol. 33, Nº. 5, 1994, págs. 245-258*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.
- [49] X. Zhang, M. Cresswell, X. Zhang, and M. Cresswell, "Materials for Inorganic Controlled Release Technology," *Inorg. Control. Release Technol.*, pp. 1–16, Jan. 2016.
- [50] R. Asmatulu, "Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys," *Corros. Prot. Control Using Nanomater.*, pp. 357–374, Jan. 2012.
- [51] R. Kohli, "Chapter 3 - Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces," R. Kohli and K. L. B. T.-D. in S. C. and C. Mittal, Eds. Oxford: William Andrew Publishing, 2012, pp. 107–178.
- [52] A. K. Chatterjee, "8 - X-Ray Diffraction," V. S. Ramachandran and J. J. B. T.-H. of A. T. in C. S. and T. Beaudoin, Eds. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001, pp. 275–332.
- [53] B. Gu and D. J. Burgess, "Chapter 20 - Polymeric Materials in Drug Delivery," S. G. Kumbar, C. T. Laurencin, and M. B. T.-N. and S. B. P. Deng, Eds. Oxford: Elsevier, 2014, pp. 333–349.

- [54] E. Y. Chen *et al.*, "Chapter 3 - Understanding and utilizing the biomolecule/nanosystems interface," in *Micro and Nano Technologies*, V. Uskoković and D. P. B. T.-N. in P. and R. M. Uskoković, Eds. Elsevier, 2018, pp. 207–297.
- [55] M. M. Houck and J. A. Siegel, "Chapter 5 - Light and Matter," M. M. Houck and J. A. B. T.-F. of F. S. (Third E. Siegel, Eds. San Diego: Academic Press, 2015, pp. 93–119.
- [56] C. Chenu, C. Rumpel, and J. Lehmann, "Chapter 13 - Methods for Studying Soil Organic Matter: Nature, Dynamics, Spatial Accessibility, and Interactions with Minerals," E. A. B. T.-S. M. Paul Ecology and Biochemistry (Fourth Edition), Ed. Boston: Academic Press, 2015, pp. 383–419.
- [57] R. R. Mather, "13 - Surface modification of textiles by plasma treatments," in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Q. B. T.-S. M. of T. Wei, Ed. Woodhead Publishing, 2009, pp. 296–317.
- [58] H. Kroemer, "Barrier control and measurements: Abrupt semiconductor heterojunctions," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 2, no. 3, p. 433, 2002.
- [59] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, "Handbook of Photoelectron Spectroscopy," *Phys. Electron. Inc., Eden Prairie, Minnesota*, 1992.
- [60] M. Dutta, S. Mridha, and D. Basak, "Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol – gel technique," vol. 254, pp. 2743–2747, 2008.
- [61] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, and F. Meng, "Superlattices and Microstructures Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol – gel method," vol. 50, pp. 98–106, 2011.

- [62] K. Muthukrishnan, M. Vanaraja, and S. Boomadevi, "Studies on acetone sensing characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel dip coating," *J. Alloys Compd.*, vol. 673, pp. 138–143, 2016.
- [63] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, and T. Ratana, "Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method," vol. 520, pp. 5561–5567, 2012.
- [64] B. S. Barros, R. Barbosa, N. R. dos Santos, T. S. Barros, and M. A. Souza, "Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method," *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 12, pp. 1348–1351, 2006.
- [65] G. Salek, C. Tenailleau, and P. Dufour, "Room temperature inorganic polycondensation of oxide (Cu<sub>2</sub>O and ZnO) nanoparticles and thin film preparation by the dip-coating technique," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 872–876, 2015.
- [66] R. V Ramani, B. M. Ramani, A. D. Saparia, C. Savaliya, K. N. Rathod, and J. H. Markna, "Cr-ZnO nanostructured thin film coating on borosilicate glass by cost effective sol-gel dip coating method," *Ain Shams Eng. J.*, pp. 0–5, 2016.
- [67] S. Delice *et al.*, "Journal of Physics and Chemistry of Solids Temperature dependence of band gaps in sputtered SnSe thin films," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 131, no. November 2018, pp. 22–26, 2019.
- [68] A. Amri *et al.*, "Surface structural features and optical analysis of nanostructured Cu-oxide thin film coatings coated via the sol-gel dip coating method," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 10, pp. 12888–12894, 2019.
- [69] M. Çopuroğlu, L. H. K. Koh, S. O'Brien, and G. M. Crean, "Comparative characterisation of zinc oxide thin films prepared from zinc acetate with or without water of hydration via the sol-gel method," *J. Sol-Gel Sci.*

- Technol.*, vol. 52, no. 3, pp. 432–438, 2009.
- [70] T. Philippe and P. W. Voorhees, “Ostwald ripening in multicomponent alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 11, pp. 4237–4244, 2013.
- [71] P. Bharathi *et al.*, “Enhanced charge transfer and separation of hierarchical CuO/ZnO composites: The synergistic effect of photocatalysis for the mineralization of organic pollutant in water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, no. March, pp. 884–891, 2019.
- [72] J. S. Jeong and J. Y. Lee, “Investigation of initial growth of ZnO nanowires and their growth mechanism,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 47, 2010.
- [73] W. Zhan, Z. Chen, J. Hu, and X. Chen, “Vertical CuO nanowires array electrodes: Visible light sensitive photoelectrochemical biosensor of ethanol detection,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 85, no. May, pp. 90–97, 2018.
- [74] P. Bharathi *et al.*, “Enhanced charge transfer and separation of hierarchical CuO/ZnO composites: The synergistic effect of photocatalysis for the mineralization of organic pollutant in water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, no. March, pp. 884–891, 2019.
- [75] S. Noothongkaew, O. Thumthan, and K. S. An, “UV-Photodetectors based on CuO/ZnO nanocomposites,” *Mater. Lett.*, vol. 233, pp. 318–323, 2018.
- [76] S. Noothongkaew, O. Thumthan, and K. S. An, “UV-Photodetectors based on CuO/ZnO nanocomposites,” *Mater. Lett.*, vol. 233, pp. 318–323, 2018.
- [77] X. M. Song *et al.*, “ZnO/CuO photoelectrode with n-p heterogeneous structure for photoelectrocatalytic oxidation of formaldehyde,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, no. March, pp. 181–186, 2018.
- [78] M. H. Ed *et al.*, “MBE Growth and Characterization of Long Wavelength Dilute Nitride III-V Alloys,” 2005.

- [79] I. J. T. Jensen *et al.*, "Interface phenomena in magnetron sputtered Cu<sub>2</sub>O/ZnO heterostructures," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 43, 2017.
- [80] J. Zhang, F. Ren, M. Deng, and Y. Wang, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanocomposite: a first-principles study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. October, pp. 10218–10226, 2015.
- [81] V. A. Online, H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia, "RSC Advances," pp. 68663–68674, 2016.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.