



1
UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



“Síntesis de Sulfuros Metálicos soportado sobre Óxidos Metálicos (TiO_2 , ZnO) para aplicaciones en Celdas Solares”

TESIS

para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Aldo Kevin López Matus

Director:

Dr. Erik Ramirez Morales

Cunduacán, Tabasco, México.

Julio de 2018



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/1373/2018
FECHA: 3 de Julio 2018
ASUNTO: Autorización de Impresión Definitiva

C. ING. ALDO KEVIN LÓPEZ MATUS
PASANTE DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"SÍNTESIS DE SULFUROS METÁLICOS SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS
(TiO₂, ZnO) PARA APLICACIONES EN 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



COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 28 de Junio de 2018
MEM/MCI/010/2018

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:

**"SÍNTESIS DE SULFUROS METÁLICOS SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS
(TiO₂, ZnO) PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES"**

Desarrollado por el C. **ING. ALDO KEVIN LÓPEZ MATUS** 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

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
PRESIDENTE

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
SECRETARIO

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
VOCAL 1

DRA. EBELIA DEL ÁNGEL MERAZ
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 "**Síntesis de Sulfuros Metálicos soportado sobre Óxidos Metálicos (TiO₂, ZnO) para aplicaciones en 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 únicamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relacional 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 éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 03 días del mes de **Julio** del año **2018**.

AUTORIZO



Aldo Kevin López Matus

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fuerza y sabiduría de llevar a cabo cada una de las cosas que he hecho.

A mi familia que son y seguirán siendo el pilar de que ahora este logrando un objetivo más en mi vida; sin ellos hubiese sido difícil lograr este sueño.

En especial a mis padres Manuel López Martínez y Arcelia Matus Martínez, mis hermanos y esposa Lizbeth Morales Murillo, que siempre estuvieron, cuando se les necesitaba; Agradezco su gran apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida.

A mi asesor

Dr. Erik Ramírez Morales, por guiarme y dirigirme por el camino de la investigación, por compartir sus grandes conocimientos que al igual hicieron posible el término de este proyecto, les doy las Gracias por todo. Dios lo bendiga siempre.

A Juan Carlos Solís Cortázar por su amable trato, compañía y paciencia en cuanto a las explicaciones del manejo de los equipos utilizados en el laboratorio.

DEDICATORIAS

A mi hija: Montserrat López Morales por ser el motor y motivación en la vida.

A mis padres: Manuel López Martínez y Arcelia Matus Martínez.

A mi esposa: Lizbeth Morales Murillo.

A mis hermanos: Manuel López Matus y Zeltzin López Matus.

A mis amigos: Juan Carlos Solís Cortázar, Ernesto Mancias Villarreal y Diego Armando Hernández Gómez.

Esta tesis va dedicada para aquellas personas que creyeron en mí y que en su momento fueron de apoyo en mi vida.

CONTENIDO

Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tablas.....	IX
Resumen.....	X
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
CAPITULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Física de semiconductores.....	5
2.1.1 Estructura cristalina de los materiales.....	5
2.1.2 Características de los semiconductores.....	9
2.1.3 Semiconductores extrínsecos.....	12
2.1.4 Semiconductores extrínsecos tipo n (tipo negativo).....	12
2.1.5 Semiconductores extrínsecos tipo p (tipo positivo).....	14
2.1.6 Teoría de bandas energéticas en los materiales.....	16
2.2 Sulfuros y óxidos metálicos.....	18
2.2.1 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	18
2.2.4 Óxido de Zinc (ZnO).....	19
2.2.5 Sulfuro de cobre (CuS).....	20
2.2.6 Sulfuro de Zinc (ZnS).....	21
2.3 Celdas solares.....	22
2.4 Método de Sol-gel.....	24

2.5 Técnica de depósito dip-coating	26
2.6 Técnica de depósito Coevaporación.....	27
2.7 Técnicas de caracterización	28
2.7.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	28
2.7.2 Microscopía Raman.	29
2.7.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).....	31
2.7.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	32
2.7.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	33
2.7.5 Evaluación fotoelectroquímica	34
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 Síntesis de TiO ₂ por Sol-gel.....	35
3.2 Síntesis de ZnO por Sol-gel.....	37
3.3 Depósitos de películas por Dip Coating.....	38
3.4 Acoplamiento del CuS por Co-evaporación a las películas de ZnO y TiO ₂ ..	39
3.5 Acoplamiento del ZnS por Co-evaporación a las películas de ZnO y TiO ₂ ..	39
CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1 Caracterización por difracción de rayos X	41
4.2 Caracterización de espectroscopía Raman	45
4.3 Caracterización por espectrometría de dispersión de energía.....	50
4.4 Caracterización de espectroscopía ultravioleta visible	53
4.5 Caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM).	60
4.6 Evaluación Fotoelectroquímica	63
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	66
Referencias Bibliográficas	68

Índice de Figuras

Figura 1. Redes espaciales: a) red espacial de un sólido cristalino ideal y b) celda unitaria mostrando las constantes de red.....	6
Figura 2. Catorce redes de bravais	8
Figura 3. Diferencias de energía entre la banda de valencia y de conducción.	9
Figura 4. Estructura cúbica del Diamante	10
Figura 5. Representación bidimensional de la red cúbica de diamante del Si o el Ge que muestra los núcleos de iones positivos y los electrones de valencia.	11
Figura 6. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor elemental intrínseco como el silicio puro.....	11
Figura 7. a) La adición de un átomo de impureza de fósforo a la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado el electrón de exceso se vuelve conductivo y es atraído a la terminal positiva del circuito eléctrico.	13
Figura 8. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo n.	13
Figura 9. a) La adición de un átomo de impurezas de boro en la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado.....	15
Figura 10. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor extrínseco tipo p.	16
Figura 11. Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1s, 2s y 2p se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3s y 3p se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados.....	17
Figura 12. Corte transversal de un cristal metálico. Cada carga positiva representa el núcleo y los electrones internos de un átomo metálico. El área gris que rodea los iones metálicos positivos indica la densidad móvil de electrones.	17
Figura 13. Estructura cristalina rutilo a), anatasa b) y brookita c).....	18
Figura 14. Representación de estructuras cristalinas del ZnO: (a) Rockalt cúbica (B1), (b) zinc blenda cúbico (B3), y (c) wurtzita hexagonal (B4).....	20
Figura 15. Representación esquemática de la estructura de covellita (CuS) que se muestra perpendicular al eje c. Para mayor claridad, los enlaces S-S que conectan	

cada capa no se muestran. Las esferas negras y grises representan átomos de cobre y azufre, respectivamente.	21
Figura 16. Diagrama esquemático de una celda solar sensibilizada.....	23
Figura 17. Proceso Sol-Gel para la obtención de materiales.	24
Figura 18. Diagrama de la técnica de depósito dip-coating.....	27
Figura 19. Esquema del proceso de deposición a partir de fase vapor.....	28
Figura 20. Partes que conforman la microscopía Raman.	30
Figura 21 Transición energética de una molécula.....	31
Figura 22. Microscopio electrónico de barrido.....	33
Figura 23 Esquema de un microscopio de fuerza atómica AFM	33
Figura 24 Adición de la solución 1 en la solución 2 en el proceso de sol-gel.....	36
Figura 25 Proceso de mezclado en el proceso de síntesis del ZnO.....	37
Figura 26 Proceso de depósito por Dip coating de películas delgadas	39
Figura 27. Esquema final del compuesto estructurada por las películas delgadas de óxidos y sulfuros metálicos.....	40
Figura 28 Patrones de DRX del TiO_2 , ZnS/TiO_2 , y CuS/TiO_2	41
Figura 29 Patrón DRX del pico más prolongado en el plano (101) de las muestras en base a TiO_2	42
Figura 30. Estructura de la celda unitaria para el TiO_2 con las medidas calculadas de sus parámetros.....	43
Figura 31. Parámetros de red del TiO_2 , ZnS/TiO_2 , y CuS/TiO_2	43
Figura 32. Patrones de DRX del ZnO , ZnS/ZnO y CuS/ZnO	44
Figura 33. Estructura de la celda unitaria para el ZnO con las medidas calculadas de sus parámetros.....	45
Figura 34. Parámetros de red del ZnO , ZnS/ZnO y CuS/ZnO	45
Figura 35 Espectros Raman del TiO_2 y CuS/ TiO_2	46
Figura 36. Espectros Raman del TiO_2 y ZnS/TiO_2	47
Figura 37. Espectros Raman del ZnO y CuS/ ZnO	48
Figura 38. Espectros Raman del ZnO y ZnS/ZnO	48
Figura 39. Variación de FWHM de la banda Raman a 144 cm^{-1} contra tamaño de cristal de las películas en base a TiO_2	49

Figura 40. Variación de FWHM de la banda Raman a 440 cm^{-1} contra tamaño de cristal de las películas en base a ZnO.....	50
Figura 41. EDS de las películas CuS/TiO ₂ y CuS/ZnO.....	51
Figura 42. EDS de las películas ZnS/TiO ₂ y ZnS/ZnO.....	52
Figura 43. Espectros de transmitancia de películas de TiO ₂ , CuS y CuS/TiO ₂	53
Figura 44. Espectros de transmitancia de películas de ZnO, CuS y CuS/ZnO.....	54
Figura 45. Espectros de transmitancia de películas de TiO ₂ , ZnS y ZnS/TiO ₂	55
Figura 46. Espectros de transmitancia de películas de ZnO, ZnS y ZnS/ZnO.....	55
Figura 47 Transferencia y separación de electrones y huecos foto-generadas entre el TiO ₂ y el CuS.....	57
Figura 48 Variación de la brecha con el tamaño de cristal de las películas en base a TiO ₂	57
Figura 49 Transferencia y separación de electrones y huecos foto-generadas entre el ZnO y el ZnS.....	58
Figura 50 Variación de la brecha con el tamaño de cristal de las películas en base a ZnO.....	58
Figura 51 Variación del índice refractivo (a) y la porosidad (b) de las películas en base a TiO ₂	59
Figura 52 Variación del índice refractivo (a) y la porosidad (b) de las películas en base a ZnO.....	59
Figura 53 Imágenes en 3D del AFM para las películas en base a TiO ₂	61
Figura 54 Comportamiento del índice refractivo y la rugosidad de las películas a base de TiO ₂	61
Figura 55 Imágenes en 3D del AFM para las películas en base a ZnO.....	62
Figura 56 Comportamiento del índice refractivo y la rugosidad de las películas a base de ZnO.....	63
Figura 57. Respuesta fotoeléctrica de las películas en base a TiO ₂ bajo irradiación con luz visible.....	64
Figura 58. Respuesta fotoeléctrica de las películas en base a ZnO bajo irradiación con luz visible.....	65

Índice de Tablas.

Tabla 1. Clasificación de redes espaciales para sistemas cristalinos.	7
Tabla 2. Propiedades de TiO_2 rutilo, anatasa y brookita.	19
Tabla 3. Parámetros de red y tamaño de cristal del TiO_2 , ZnS/TiO_2 , y CuS/TiO_2 ..	42
Tabla 4. Parámetros de red y tamaño de cristal del ZnO , ZnS/ZnO y CuS/ZnO ...	44

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Resumen

Para la síntesis del TiO_2 y ZnO por el método sol-gel, se utilizó, tetrabutóxido de titanio y Acetato de zinc respectivamente, obteniendo películas delgadas a partir de la fase sol por la técnica de dip-coating. Sometidas a tratamiento térmico las películas de TiO_2 y ZnO a 550 Y 500 °C respectivamente por una hora. A partir de estas películas de óxidos se realizó un acoplamiento de CuS y ZnS por evaporación térmica. Teniendo compositos de CuS/TiO_2 , ZnS/TiO_2 , CuS/ZnO y ZnS/ZnO . Las películas se caracterizaron por difracción de rayos X y Microscopía Raman, los resultados presentes indican la estructura y la fase característica para los materiales, tetragonal-anatasa para el TiO_2 y hexagonal-Wurzita para el ZnO . La transmitancia de las películas fue medida por espectrofotometría ultravioleta-visible, las cuales muestran desplazamiento en su rango de absorción de luz, atribuidos a la creación de nuevos estados energéticos. Utilizando el método de Wolfe, se calcularon los índices refractivos, así como la porosidad, mostrando una correlación que, al aumentar la porosidad disminuye la refracción (de 75.5 a 70,5 %). La rugosidad de las películas obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM) muestra una homogeneidad en las muestras, excepto los que contienen CuS , causando un mayor coeficiente de refracción. Los estudios de Difracción de rayos X y Microscopía Raman muestran que el CuS/TiO_2 presenta una mejor cristalinidad con respecto a los demás compositos. El CuS/TiO_2 y el ZnS/TiO_2 amplían su rango de absorción en la región de luz visible, transmitiendo de un 20 a 50 % y 65 a 60 % respectivamente. Sin embargo el compósito ZnS/TiO_2 muestra una topografía con menor rugosidad (2.262 nm) con respecto a los demás. Dando al de menor rugosidad un mejor acoplamiento óptico, reduciendo el coeficiente de reflexión en la interfaz de la muestra y, por lo tanto, disminuye el índice de refracción.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En la actualidad la mayor cantidad de energía utilizada son derivados fundamentalmente de recursos no renovables que provienen de combustibles fósiles los cuales representan el 78.4 % en el consumo mundial de energía primaria y 19.3% son de energías renovables de los cuales el 1.5 % corresponden a Energía solar fotovoltaica [1]. Las fuentes de energías renovables explotadas hoy en día son la energía eólica, hidroeléctrica, de biomasa, nuclear y solar. Esta última se encuentra disponible y en abundancia en la mayor parte del mundo, el sol irradia una energía anualmente hacia la Tierra de 1.5×10^9 TWh, la cual el 33 % se refleja desde la atmosfera hacia el espacio, 44 % es energía térmica reflejada por la tierra bajo la forma de rayos infrarrojos, 20 % es utilizada en la evaporación del agua, 2% se transforma en energía del viento, las olas, mareas y sólo el 1% se almacena en forma química o biológica, sin embargo, no toda es aprovechada. La energía solar se divide principalmente en dos tipos: energía solar fototérmica y energía solar fotovoltaica. La energía solar fototérmica es la que aprovecha la radiación solar para el calentamiento de agua, aire, secado de materiales, etc. y la energía solar fotovoltaica es la que utiliza la radiación solar para generar electricidad a través de celdas solares. Hoy en día el rápido aumento de la población mundial, el aumento de la demanda energética, y la preocupación en las últimas décadas por el calentamiento global, han dado lugar a una intensa investigación sobre las celdas solares [2, 3]. Existe una gran variedad de celdas solares fotovoltaicas en el mercado, utilizando diferentes tipos de materiales. Las celdas fotovoltaicas generalmente se clasifican en tres generaciones, dependiendo del material del cual están compuesto [4]:

- Sistemas fotovoltaicos de primera generación (totalmente comerciales) que utilizan la tecnología del silicio cristalino.

- Los sistemas fotovoltaicos de segunda generación se basan en tecnologías fotovoltaicas de película delgada y generalmente incluyen tres familias principales: Silicio amorfo, silicio micro amorfo y telurio de cadmio.
- Los sistemas fotovoltaicos de tercera generación incluyen tecnologías fotovoltaicas orgánicas que aún están en demostración o que no se han comercializado ampliamente y nuevos conceptos en desarrollo.

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) son de gran importancia para el desarrollo humano ya que posee varias características atractivas. Por ejemplo, la fabricación de DSSC es de bajo costo y sensible a niveles bajos de luz. En el año 1991, el profesor M. Grätzel y colaboradores revolucionaron la forma en convertir la energía solar en eléctrica al utilizar celdas. Una DSSC consta básicamente de un fotoelectrodo, un electrolito redox y un contraelectrodo, generando electricidad a partir de energía solar mediante la sensibilización de semiconductores de banda ancha con tintes orgánicos o pigmentos naturales [5].

Uno de los puntos estratégicos para mejorar las propiedades ópticas de este tipo de celdas en base a colorantes se encuentran puntualmente en el diseño del fotoanodo. Actualmente para el desarrollo de materiales, estudios muestran que el sulfuro de cobre (CuS) se ha utilizado como fotocatalizador de alta eficacia para la degradación de tinte en aguas residuales la cual ha atraído mucho la atención para la aplicación en otras aplicaciones. Los semiconductores en base a sulfuro de cobre han crecido rápidamente debido a sus excelentes propiedades ópticas, electrónicas y otras propiedades físicas y químicas con aplicaciones modernas, como la fotoconversión térmica, nanométrica, los dispositivos de celdas solares y baterías de iones de litio [6]. Otro de los materiales destacados para la fotoconversión es el dióxido de titanio (TiO₂) el cual ha sido investigado en algunas áreas, tales como el tratamiento de los contaminantes orgánicos emergentes, la desinfección del agua, división foto asistida del agua y la conversión de CO₂, debido a su alta actividad catalítica, de bajo costo, no tóxico y propiedades anticorrosivas. Actualmente, la capacidad de TiO₂ puro se modifica para mejorar su eficiencia mediante el aumento de la recolección de la luz visible o supresión de la recombinación de portadores de

carga, incluyendo hidrogenación, asistencia de otros semiconductores y el dopaje de metal de transición así como un acoplamiento fácil con los tintes orgánicos para absorber más luz [7, 8]. Un compuesto importante en estas investigaciones de semiconductores es el óxido de zinc (ZnO) debido a su importante aplicación en extensos campos como, fotocatalizadores, dispositivos ópticos y celdas solares proporcionando vías más rápidas para el transporte de cargas [9, 10]. Otro material semiconductor que ha presentado propiedades ópticas adecuadas en celdas solares es el ZnS además de que no es tóxico y con más ancho de banda prohibida de energía en comparación con CdS. El ZnS es un semiconductor inorgánico que presenta transición directa y funcionará como una capa transportadora de electrones, además de ser la capa bloqueadora de poros, aportan una mejora en la resistencia a la corrosión [11]. En el presente estudio se realizó la síntesis y acoplamiento de los óxidos con los sulfuros metálicos, los cuales en conjunto se usan como capa en el foto-ánodo de las celdas solares sensibilizadas, estos acoples con el fin de mejorar las propiedades ópticas de los materiales, así tener un impacto en la disminución de los procesos de recombinación, los cuales afectan la eficiencia de celdas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar Óxidos Metálicos (ZnO y TiO₂) y soportarles Sulfuro de Zinc y Sulfuro de Cobre (CuS y ZnS) para aplicaciones en Celdas Solares

1.2.2 Objetivos específicos.

- 1.- Sintetizar de TiO₂ y ZnO por el método de Sol-Gel.
- 2.- Caracterizar Estructural, morfológica, óptica de los óxidos metálicos (TiO₂ y ZnO).
- 3.- Depositar películas delgadas de TiO₂ y ZnO por la técnica de Dip-Coating

4.-Acoplar el compuesto de los sulfuros metálicos a los soportes de óxidos (CuS/TiO₂, ZnS/ TiO₂, CuS/ZnO y ZnS/ZnO) por Co-evaporación.

5.- Evaluar a través de pruebas electroquímicas los compositos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPITULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo presenta una breve introducción a los conceptos básicos de física del estado sólido. Proporcionando una descripción teórica y concisa de las principales propiedades que caracterizan a estos materiales. Por otra parte se hace referencia a la técnica de síntesis, así como también las técnicas de depósitos requeridos, lo que permitirá entender el proceso de obtención de las películas.

2.1 Física de semiconductores

Este capítulo presenta una breve introducción a los conceptos básicos de semiconductores, estructuras cristalinas y celdas solares. Proporcionando una descripción teórica y concisa de las principales propiedades que caracterizan estos fenómenos. Así mismo se discuten las características particulares que poseen los compuestos metálicos a emplear: su naturaleza, la estructura. Por otra parte se hace referencia de las principales rutas de síntesis y los parámetros requeridos para su obtención, lo que permitirá entender el comportamiento de estos compuestos en dispositivos de celdas solares.

2.1.1 Estructura cristalina de los materiales

Las sustancias sólidas cristalinas se encuentran en forma de cristales aislados "monocristales" y en forma de policristales, es decir, aglomeraciones de pequeños cristales orientados desordenadamente, llamados cristalitas o granos. [12]

La estructura física de los materiales sólidos de importancia en ingeniería depende principalmente del ordenamiento de los átomos, iones o moléculas que constituyen el sólido, y de las fuerzas de enlaces entre ellos. Si los átomos o iones de un sólido están ordenados de acuerdo con un patrón que se repite en el espacio, forman un sólido que tiene un orden de largo alcance al cual se le llama sólido cristalino o material cristalino.

El ordenamiento atómico en los sólidos cristalinos se puede describir representando a los átomos en los puntos de intersección de una red tridimensional. Esta red se

llama red espacial (Figura 1a) y puede describirse como un ordenamiento tridimensional infinito de puntos. Cada punto en la red espacial tiene un entorno idéntico. Cada red espacial puede describirse especificando la posición de los átomos en una celda unitaria repetitiva, como la que se muestra en la Figura 1b. Un grupo de átomos organizados en una disposición determinada en relación unos con otros y asociados con puntos en la red constituye una base. La estructura del cristal podría ser entonces definida como la colección de redes espaciales y bases. El tamaño y forma de una celda puede describirse por tres vectores de la red a , b y c , con origen en un vértice de la celda unitaria. Las longitudes axiales a , b y c y los ángulos interaxiales α , β y γ son las constantes de la red de la celda unitaria.

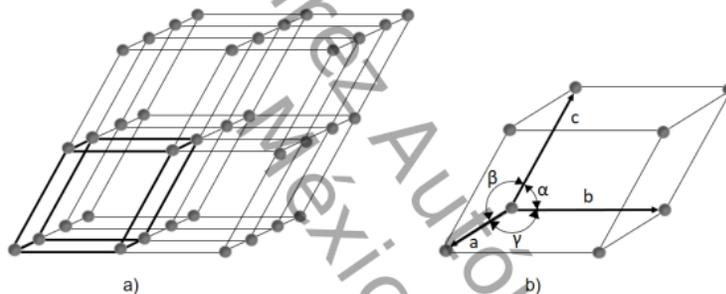


Figura 1. Redes espaciales: a) red espacial de un sólido cristalino ideal y b) celda unitaria mostrando las constantes de red.

Asignando los valores específicos para los valores axiales y ángulos interaxiales, se pueden construir celdas unitarias de diferentes tipos. Se han demostrado que tan solo se necesitan siete tipos diferentes de celdas unitarias para crear todas las redes. Estos sistemas cristalinos se detallan en la Tabla 1 [13].

Tabla 1. Clasificación de redes espaciales para sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Longitudes axiales y ángulos interaxiales	Redes espaciales
Cúbico	Tres ejes iguales en ángulos rectos $a = b = c, \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico sencillo Cúbico centrado en el cuerpo Cúbico centrado en las caras
Tetragonal	Tres ejes en ángulos rectos, dos iguales $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal sencillo Tetragonal centrado en el cuerpo
Ortorrómbico	Tres ejes distintos en ángulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico sencillo Ortorrómbico centrado en el cuerpo Ortorrómbico centrado en las bases Ortorrómbico centrado en las caras
Romboédrico	Tres ejes iguales, inclinados por igual $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico sencillo
Hexagonal	Dos ejes iguales a 120° y un tercero en ángulo recto $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal sencillo
Monoclínico	Tres ejes distintos, dos de ellos no forman ángulo recto $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico sencillo Monoclínico centrado en las bases
Triclínico	Tres ejes iguales con distinta inclinación y ninguno en ángulo recto $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico sencillo

La mayoría de los sólidos tienen un orden tridimensional de rango largo significativo y forman una red cristalina regular. La estructura de cristal de un sólido es el tamaño, la forma y el arreglo de átomos dentro de esta red cristalina tridimensional. De hecho, las redes cristalinas se organizan por sí solas en uno de los 14 patrones llamados redes cristalinas de Bravais (Figura 2) quien mostró que catorce celdas unitarias estándares describían todas las redes posibles. Existen cuatro tipos básicos de celdas unitarias: 1) sencilla, 2) centrada en el cuerpo, 3) centrada en las caras y 4) centrada en las bases. En el sistema cúbico hay tres tipos de celdas

unitarias: cúbica sencilla, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras. En el sistema ortorrómbico se encuentran los cuatro tipos. En el sistema tetragonal existen sólo dos: simple y centrado en el cuerpo. La celda unitaria tetragonal centrada en las caras no existe, pero se puede construir con cuatro celdas unitarias tetragonales centradas en el cuerpo. El sistema monoclinico tiene celdas unitarias simples y centradas en la base, y los sistemas romboédrico, hexagonal y triclínico tienen sólo celdas unitarias simples. [14]

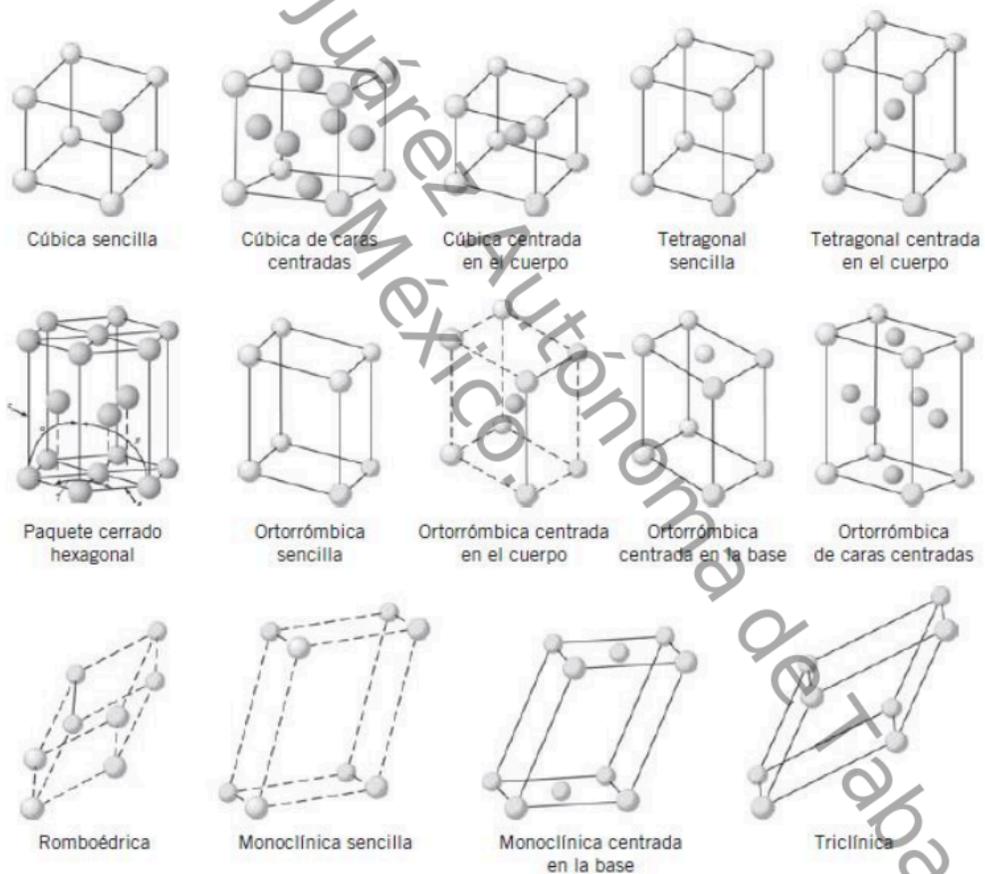


Figura 2. Catorce redes de bravais

2.1.2 Características de los semiconductores

Un semiconductor es un sólido con una conductividad eléctrica la cual aumenta a medida que aumenta la temperatura. Dichos materiales tienen una banda de valencia (BV), separada por un pequeño espacio de una banda de conducción (BC) vacía. Su conductividad surge de la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, y el número de electrones así promovidos aumenta con la temperatura. Si el espacio de banda es grande y la conductividad es muy baja, entonces el material se denomina aislador. En la Figura 3 se muestra la comparación de bandas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor (~ 1 eV) y un aislante ($> \sim 4$ eV) [15].

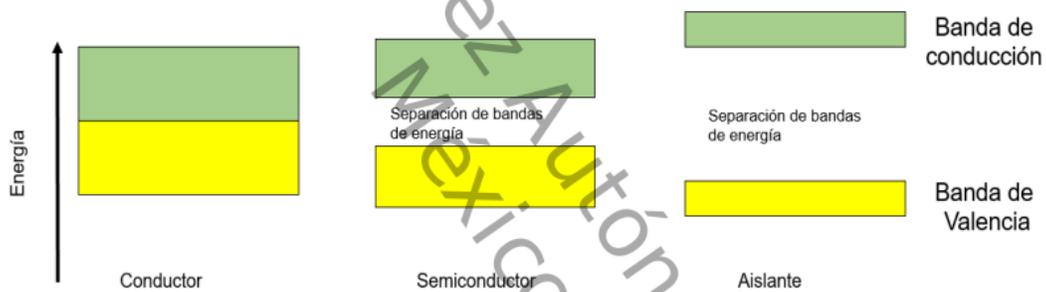


Figura 3. Diferencias de energía entre la banda de valencia y de conducción.

Se dice que un semiconductor es “intrínseco” cuando se encuentra en estado puro, es decir, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. El silicio y el germanio puros elementales son materiales semiconductores intrínsecos. Estos elementos, que están en el grupo IV A en la tabla periódica, tienen la estructura cúbica de diamante con enlaces covalentes altamente direccionales (Figura 4). En esta estructura cada átomo de silicio aporta cuatro electrones de valencia.

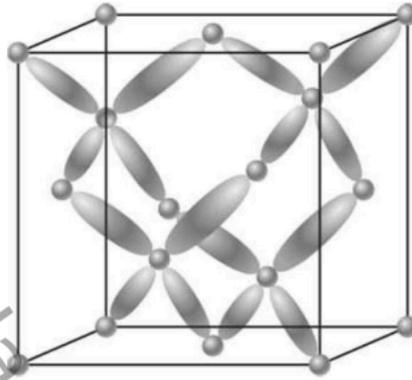


Figura 4. Estructura cúbica del Diamante

La conductividad eléctrica en semiconductores puros tales como Si y Ge se describe de manera cualitativa considerando las representaciones graficas bidimensionales de la red cristalina cubica de diamante que se muestra en la Figura 5. Los círculos en esta ilustración representan a los núcleos de iones positivos de los átomos de Si o Ge, y los pares de unión de líneas indican electrones de valencia de enlace. Los electrones de enlace son incapaces de moverse a través de la red cristalina y por ello de conducir electricidad a menos que se proporcione energía suficiente para excitarlos desde sus posiciones de enlace. Cuando se suministra una cantidad crítica de energía a un electrón de valencia para excitarlo más allá de su posición de enlace, éste se vuelve un electrón de conducción libre y deja detrás de él un “hueco” cargado positivamente en la red de cristal (Figura 5).

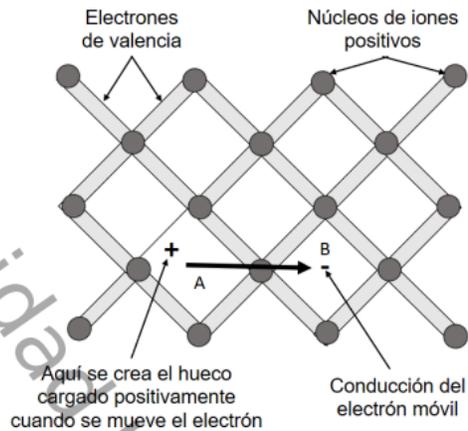


Figura 5. Representación bidimensional de la red cúbica de diamante del Si o el Ge que muestra los núcleos de iones positivos y los electrones de valencia.

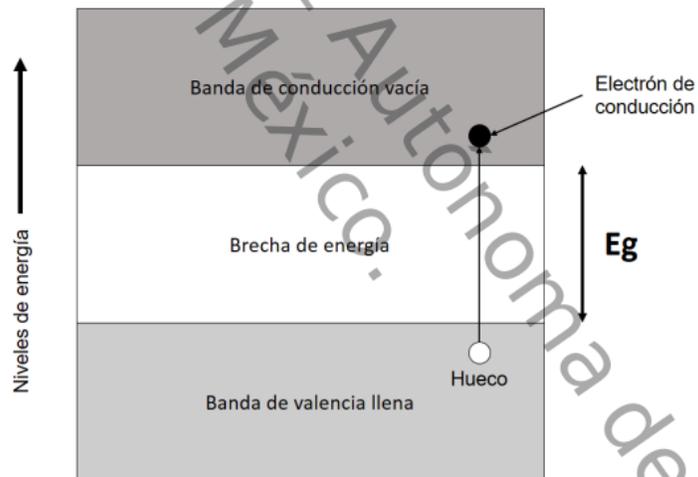


Figura 6. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor elemental intrínseco como el silicio puro.

En el diagrama de bandas de energía para semiconductores elementales intrínsecos, los electrones de valencia de enlace del cristal ligados en forma covalente ocupan los niveles de energía en la banda de valencia inferior (Figura 6). Cuando un electrón se excita a través de la brecha de energía en la banda de conducción, se crean dos portadores de carga, un electrón cargado negativamente

y un hueco cargado positivamente. Ambos, electrones y huecos llevan corriente eléctrica.

2.1.3 Semiconductores extrínsecos

Son aquellos en que se ha introducido un elemento contaminante, llamado impureza el cual son soluciones sólidas sustitucionales muy diluidas en las cuales los átomos de impureza del soluto tienen diferentes características de valencia respecto a la red atómica del disolvente. Las concentraciones de los átomos de impurezas agregados en estos semiconductores suelen encontrarse en el intervalo de 100 a 1000 partes por millón.

2.1.4 Semiconductores extrínsecos tipo n (tipo negativo)

Se muestra en la Figura 7a el modelo de enlace covalente bidimensional para la red cristalina de silicio. Si un átomo de impureza de un elemento del grupo V-A, tal como el fósforo sustituye al átomo de silicio, que es un elemento del grupo IV-A, existirá un exceso de electrones por arriba de los cuatro que se necesitan para el enlace covalente tetraédrico en la red de silicio. Cuando está bajo la acción de un campo eléctrico, el electrón adicional se vuelve un electrón libre disponible para la conducción y el restante átomo de fósforo se ioniza y adquiere una carga positiva (Figura 7b).

Los átomos de impureza del grupo V-A como el P, As y el Sb cuando se agregan al silicio o al germanio, proporcionan electrones que se ionizan con facilidad para la conducción eléctrica. Puesto que estos átomos de impureza del grupo V-A donan electrones de conducción cuando están presentes en cristales de silicio o germanio, reciben el nombre de átomos de impurezas donadores. Los semiconductores de silicio o germanio que contienen átomos de impurezas del grupo V reciben el nombre de semiconductores extrínsecos tipo n (tipo negativo) puesto que la mayoría de los portadores de carga son electrones.

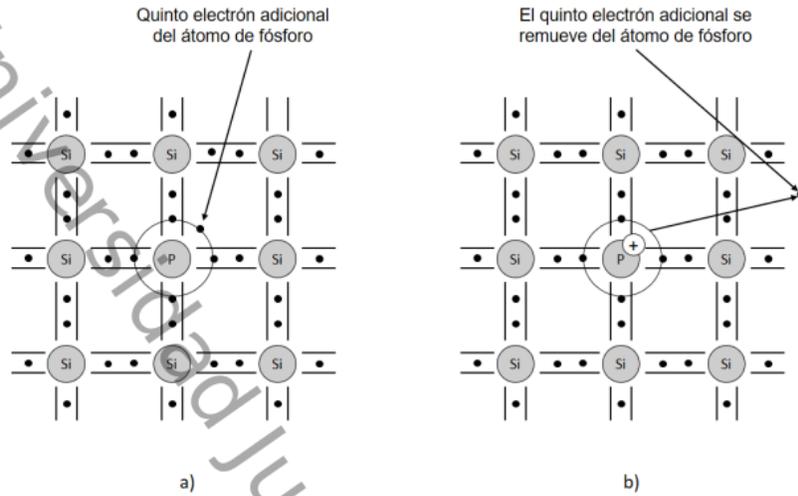


Figura 7. a) La adición de un átomo de impureza de fósforo a la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado el electrón de exceso se vuelve conductor y es atraído a la terminal positiva del circuito eléctrico.

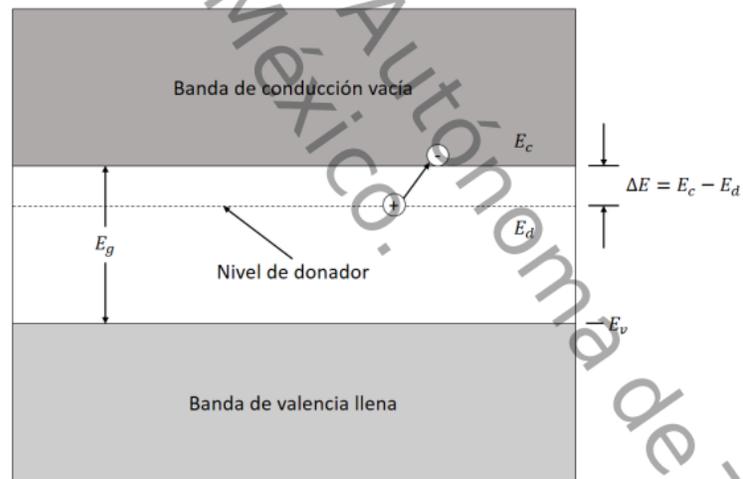


Figura 8. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo n.

En términos del diagrama de bandas de energía del silicio, el electrón adicional de átomo de impurezas del grupo V-A ocupa un nivel de energía en la brecha de energía prohibida justo apenas por debajo de la banda de conducción vacía como

se muestra en la Figura 8. Tal nivel de energía se denomina nivel de donador. Puesto que este es proporcionado por un átomo de impurezas donador. Un átomo de impurezas donador del grupo V-A, luego de perder su electrón adicional, se ioniza y adquiere una carga positiva. La Figura 8 muestra la posición del nivel de donador para el electrón adicional de un elemento del grupo V-A que está contenida en la red cristalina de silicio. Los electrones en el nivel de energía del donador requieren solo una pequeña cantidad de energía ($\Delta E = E_c - E_d$) para excitarlos a la banda de conducción. Cuando el electrón adicional en el nivel del donador salta a la banda de conducción, un ion inmóvil positivo queda atrás

2.1.5 Semiconductores extrínsecos tipo p (tipo positivo)

Cuando un elemento trivalente del grupo III-A, como el boro, se introduce en forma sustitucional en la retícula del silicio ligada tetraédricamente, se pierde uno de los orbitales de enlace, y existe un hueco en la estructura de enlace del silicio (Figura 9a). Si se aplica un campo eléctrico externo al cristal de silicio, uno de los electrones vecinos de otro enlace tetraédrico puede alcanzar suficiente energía para desprenderse y moverse hacia el enlace faltante (hueco) del átomo de boro (Figura 9b). Cuando el hueco asociado con el átomo de boro se llena mediante un electrón del átomo de silicio vecino, el átomo de boro se ioniza y adquiere una carga negativa de -1. En la presencia de un campo eléctrico aplicado, el hueco aplicado por la ionización del átomo de boro se comporta como un portador de carga positiva y migra en la red de silicio hacia la terminal negativa.

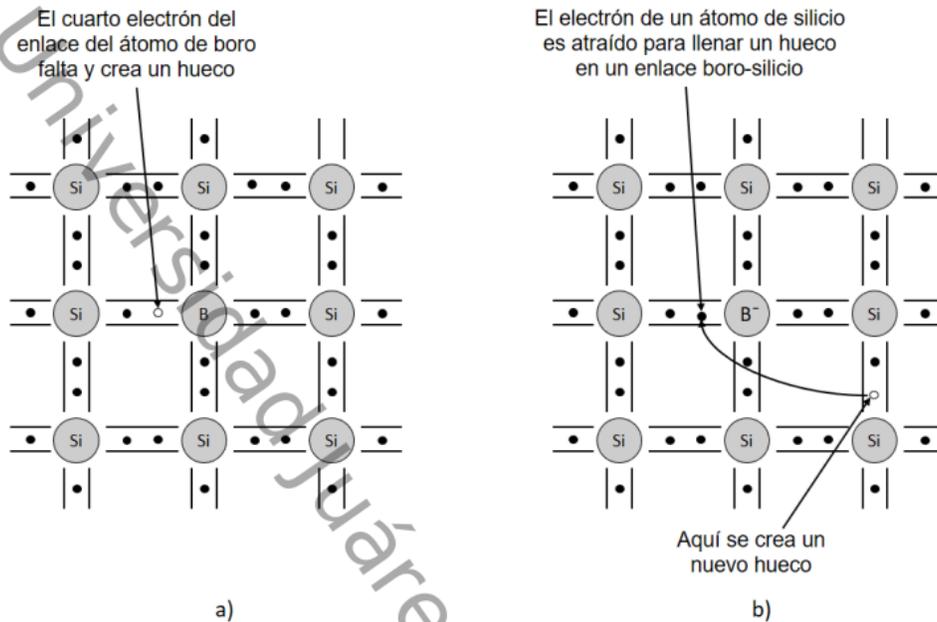


Figura 9. a) La adición de un átomo de impurezas de boro en la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado.

En términos del diagrama de bandas de energía, el átomo de boro proporciona un nivel de energía llamada nivel de aceptor que es un poco mayor que un nivel más alto de la banda de valencia llena de silicio. (Figura 10) lo que quiere decir que solo se requiere una pequeña cantidad de energía ($\Delta E = E_a - E_b$) para excitar un electrón desde la banda de valencia hasta el nivel aceptor. Cuando un electrón de valencia de un átomo de silicio cerca de un átomo de boro llena un hueco del electrón faltante en una banda de valencia de boro-silicio, este electrón se eleva al nivel de aceptor y crea un ion de boro negativo. En este proceso se crea un hueco de electrón en la red de silicio que actúa como un portador de carga positivo. Puesto que los portadores mayoritarios en estos semiconductores extrínsecos son huecos en la estructura de la banda de valencia, éstos se denominan semiconductores extrínsecos tipo p (tipo positivo). [13]

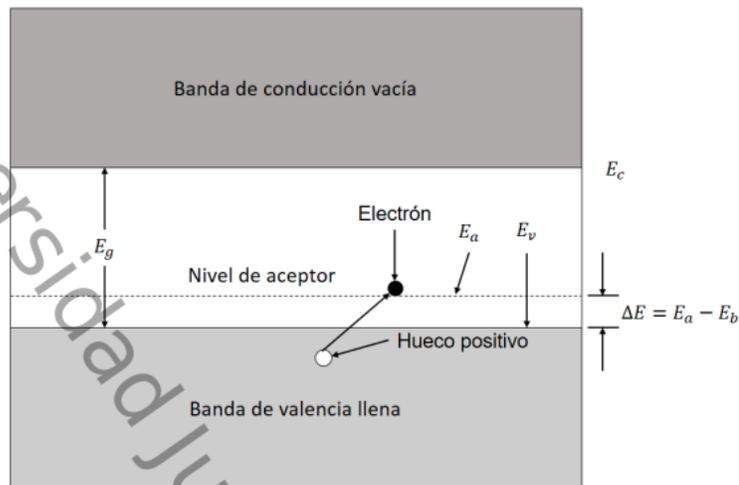


Figura 10. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor extrínseco tipo p.

2.1.6 Teoría de bandas energéticas en los materiales

Las estructuras electrónicas de sólidos se pueden considerar como una extensión de la teoría orbital molecular a agregados que consisten en números virtualmente infinitos de átomos. Sin embargo, hay ciertas características que son exclusivas de los sólidos, particularmente la formación de bandas continuas de niveles de energía en lugar de niveles discretos. La teoría de bandas establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de “bandas” que se forman por el traslape de orbitales moleculares. Para comprender mejor se considera lo siguiente: El magnesio Mg, su configuración electrónica es $[\text{Ne}]3s^2$, de manera que cada átomo tiene dos electrones de valencia en el orbital 3s. En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca uno de los otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo de magnesio se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo que da como resultado el traslape de orbitales. La interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que quedan mejor descritos como una “banda” (Figura 11). Los niveles energéticos llenos y tan parecidos constituyen la banda de valencia. La mitad superior de los

niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados y vacíos que se forman por el traslape de los orbitales 3p. Este conjunto de niveles de vacíos cercano recibe el nombre de banda de conducción.

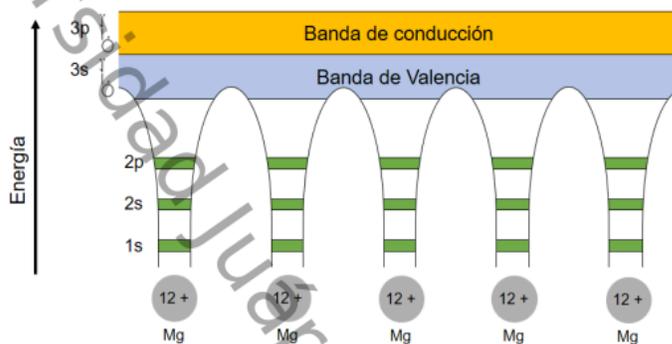


Figura 11. Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1s, 2s y 2p se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3s y 3p se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados.

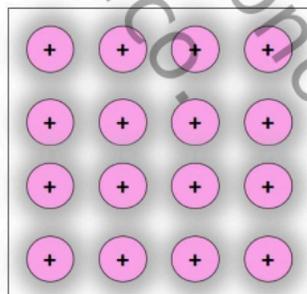


Figura 12. Corte transversal de un cristal metálico. Cada carga positiva representa el núcleo y los electrones internos de un átomo metálico. El área gris que rodea los iones metálicos positivos indica la densidad móvil de electrones.

Podemos imaginar un cristal metálico como un conjunto de iones positivos inmerso en una nube de electrones de valencia deslocalizados (Figura 12). La gran fuerza de cohesión que resulta de la deslocalización es, en parte, responsable de la dureza que se manifiesta en la mayoría de los metales. Debido a que la banda de valencia

y la banda de conducción son adyacentes entre sí, la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón de valencia a la banda de conducción es baja, en comparación con la necesaria para que, en un semiconductor, un electrón en la banda de valencia pase a la banda de conducción. Una vez aquí, el electrón puede desplazarse con libertad a través de todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones. [15, 16].

2.2 Sulfuros y óxidos metálicos

2.2.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más estudiados debido a su alta estabilidad química (particularmente a fotocorrosión), buena transparencia óptica alto índice de refracción, bajo costo y no toxicidad. Se ha utilizado ampliamente como fotocatalizador para la conversión de energía y para aplicaciones medioambientales. El rendimiento funcional del TiO_2 está fundamentalmente determinado por su estructura electrónica. Sus propiedades en las partes visible y UV del espectro electromagnético son especialmente significativas. [17, 18].

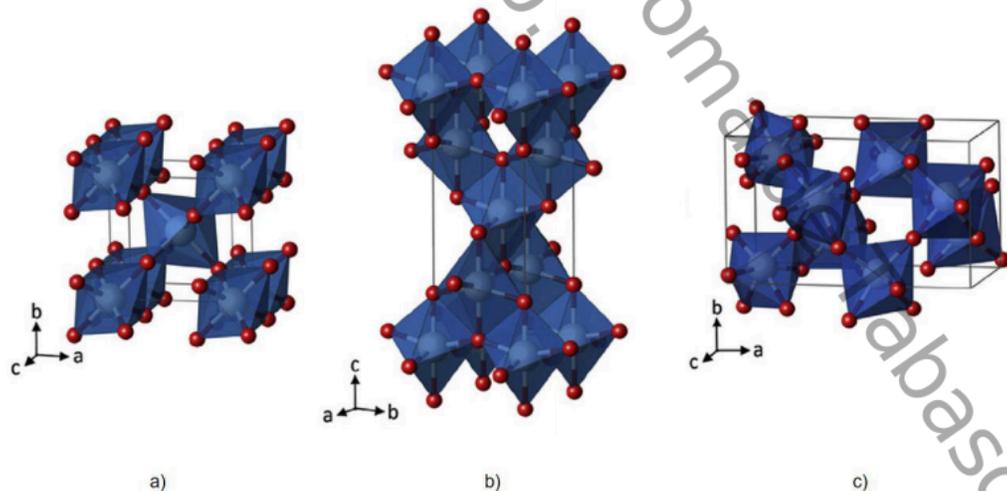


Figura 13. Estructura cristalina rutilo a), anatasa b) y brookita c).

El TiO_2 es un semiconductor tipo n y tiene tres fases cristalinas en la naturaleza, anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). El TiO_2 fase rutilo es la forma más estable, mientras que las fases anatasa y brookita son metaestables y pueden transformarse en fase rutilo cuando se calientan a alta temperatura ($\sim 750^\circ \text{C}$). Las fases anatasa y rutilo del TiO_2 se reportan con mayor frecuencia como fotocatalizadores. Figura 13 muestra la estructura cristalina de rutilo, anatasa y brookita [19, 20] y la Tabla 2 muestra algunas propiedades de estas fases [21].

Tabla 2. Propiedades de TiO_2 rutilo, anatasa y brookita.

Propiedades	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorr6mbica
Parámetros de red (Å)	a=4.5936 c=2.9587	a=3.7840 c=9.5150	a=9.1840 b=5.4470 c=5.154
Volumen/molécula (Å³)	31.216	34.061	32.172
Densidad (g cm³)	4.13	3.79	3.99
Band gap (eV)	3.00	3.20	3.26

2.2.4 Óxido de Zinc (ZnO)

La mayoría de los semiconductores compuestos binarios del grupo II-VI cristalizan en zinc blenda cúbico o en estructura wurtzita hexagonal (Wz) donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica de la naturaleza de enlace covalente sp^3 , pero estos materiales también tienen un carácter iónico sustancial que tiende a aumentar el intervalo de banda más allá del esperado del enlace covalente. El ZnO es un

semiconductor compuesto II-VI cuya ionicidad reside en el límite entre los semiconductores covalente y iónico. Las estructuras cristalinas compartidas por el ZnO son wurtzita B4, zinc blenda B3 y rocksalt B1 (o sal de Rochelle) como se muestra en la Figura 14.

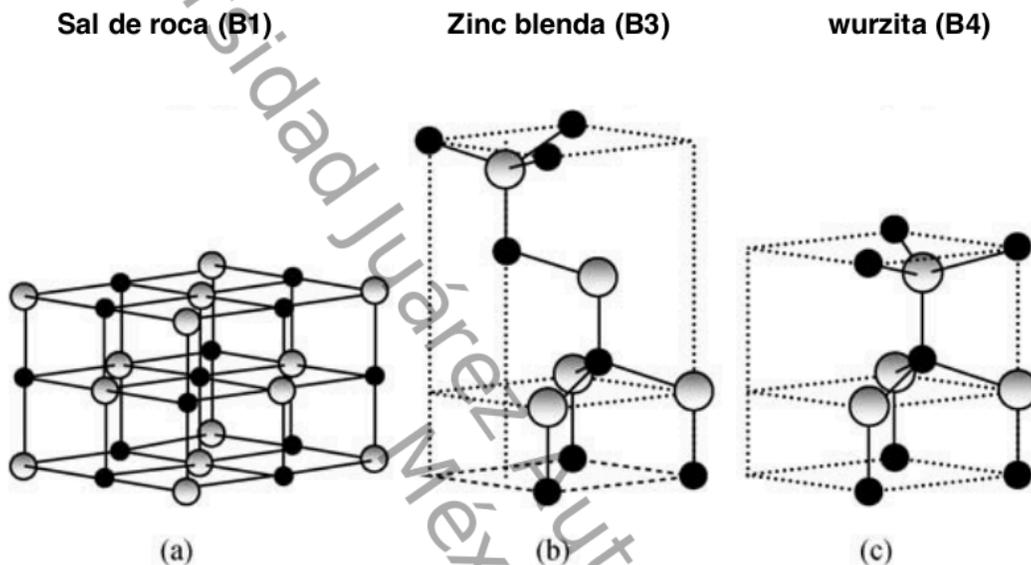


Figura 14. Representación de estructuras cristalinas del ZnO: (a) Rockalt cúbica (B1), (b) zinc blenda cúbica (B3), y (c) wurzita hexagonal (B4)

En condiciones ambientales, la fase de ZnO termodinámicamente estable es la wurzita. La estructura zinc blenda se puede estabilizar solo mediante el crecimiento en sustratos cúbicos, y la estructura Rockalt o Sal de Rochelle (NaCl) se puede obtener a presiones relativamente altas, como en el caso de GaN [22].

2.2.5 Sulfuro de cobre (CuS)

El sulfuro de cobre (CuS), como un miembro importante de la familia de semiconductores, exhibe muchas propiedades inusuales, muestra una banda prohibida directa de 2.36eV y tiene un gran potencial en una gama versátil de aplicaciones tales como material de cátodo de baterías de litio, controlador solar y absorbedor de radiación solar. [23] Por ejemplo, se ha estudiado ampliamente el

sulfuro de cobre con vacantes de cobre en la red para su aplicación como semiconductores de tipo p en materiales optoelectrónicos, como las células solares. El CuS cristaliza en una única estructura hexagonal. En esta estructura, los átomos de cobre y azufre adoptan dos entornos de coordinación distintos. Como se muestra en la Figura 15, dos tercios de los átomos de cobre están en el centro de los tetraedros de azufre que comparten las esquinas, que se extienden hasta una capa bidimensional perpendicular al eje c. Estas placas bidimensionales están unidas por átomos de azufre presentes como dímeros S₂. El tercio restante de los átomos de cobre está en el centro de un triángulo de átomos de azufre. [24]

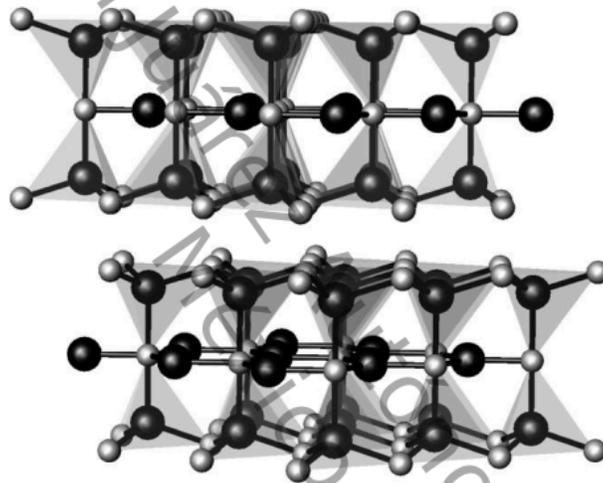


Figura 15. Representación esquemática de la estructura de covellita (CuS) que se muestra perpendicular al eje c. Para mayor claridad, los enlaces S-S que conectan cada capa no se muestran. Las esferas negras y grises representan átomos de cobre y azufre, respectivamente.

2.2.6 Sulfuro de Zinc (ZnS)

El sulfuro de zinc ZnS existe en forma de estructura hexagonal de tipo wurtzita termodinámicamente estables y de tipo zinc-blenda metaestables. La diferente secuencia de apilamiento atómico conduce no solo a diferentes simetrías cristalográficas, sino también a propiedades optoelectrónicas propias. En comparación con los cristales grandes de ZnS, las nanoestructuras de ZnS de baja dimensión con diversas morfologías proporcionan gran superficie, mejores propiedades optoelectrónicas. Es un semiconductor tipo n, por lo tanto, podría ser

utilizado como material fotoconductor en celdas solares, para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, etc., debido a su buena adherencia en cualquier proceso de deposición. [25]

2.3 Celdas solares

Las celdas solares son las fuentes de energía renovables que convierten directamente la energía solar en energía eléctrica y proporcionan electricidad sin dar lugar a emisiones de dióxido de carbono durante la operación [26]. La forma de operar es que cuando una celda solar fotovoltaica está expuesta a la radiación solar, el fotón es absorbido por la unión P-N, lo que crea una diferencia de potencial a través de la unión. Los portadores de carga comienzan a fluir y la fotocorriente resultante se denota como I , que está en paralelo con un diodo de unión P-N [27].

Hoy en día existen muchos tipos de celdas solares pero las más altamente producidas son las de silicio cristalino denominado de primera generación. Sin embargo, la alta producción y los costos ambientales llevaron a un progreso constante en el desarrollo y establecimiento de nuevas tecnologías fotovoltaicas con el objetivo de evitar los inconvenientes de los paneles solares de silicio cristalino. Algunas tecnologías establecidas basadas en semiconductores comprenden celdas solares basadas en película delgada como arseniuro de galio (GaAs), Seleniuro de cobre indio galio (CIGS), telurio de cadmio (CdTe) que pertenecen a la segunda generación. Se cree que esta segunda generación de tecnologías de película delgada tiene un papel importante en la capacidad de instalación fotovoltaica. Sin embargo, también comparten las mismas limitaciones de rendimiento y costo que los dispositivos fotovoltaicos basados en silicio. Después de aproximadamente 20 años de investigación y desarrollo, los dispositivos solares de película delgada de tercera generación están comenzando a emerger en el mercado. Esta nueva generación de sistemas fotovoltaicos incluye semiconductores de puntos cuánticos, semiconductores orgánicos y celdas solares sensibilizadas con colorante. Estas nuevas tecnologías se benefician de sus bajos costos de procesamiento e impacto

ambiental y, por lo tanto, de un corto tiempo de amortización en comparación con los dispositivos solares convencionales [28].

Las celdas solares sensibilizadas por colorante son bien conocidas como un dispositivo fotovoltaico rentable debido a los materiales baratos y al proceso de fabricación simple. Una representación esquemática de DSSC se ilustra en la Figura 16.

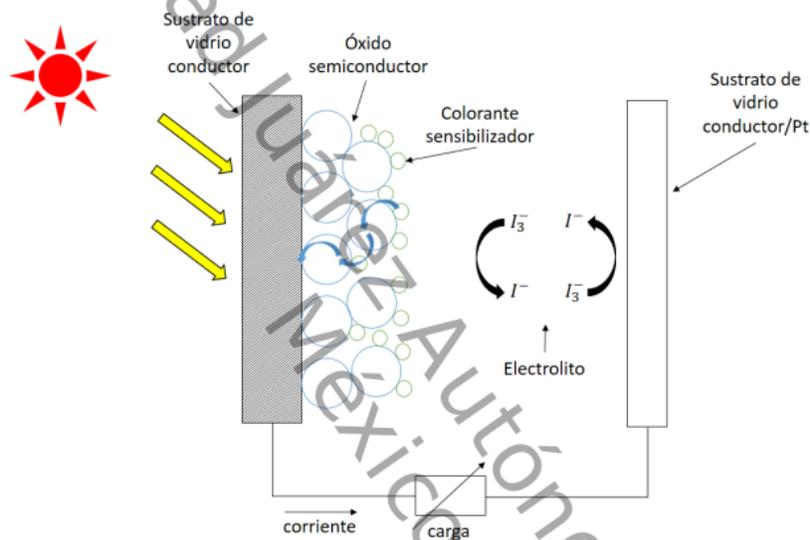


Figura 16. Diagrama esquemático de una celda solar sensibilizada.

El sistema se conforma de cuatro componentes principales:

- (i) un fotoánodo compuesto por una capa de óxido semiconductor mesoporosa (típicamente, TiO_2) depositado sobre un sustrato de vidrio conductor transparente;
- (ii) una monocapa de sensibilizador de colorante unida covalentemente a la superficie de la capa del semiconductor para recoger la luz y generar electrones excitados por fotones;

(iii) un electrolito que contiene un par redox (típicamente, par yoduro/trioduro) en un disolvente orgánico para recoger electrones en el contraelectrodo y efectuar la regeneración del colorante; y

(iv) un contraelectrodo hecho de un sustrato de vidrio conductor recubierto de platino (Pt).

Cuando la luz solar hace contacto con la celda solar, los sensibilizadores del tinte en la superficie de la película de óxido semiconductor se excitan y los electrones a su vez se inyectan en la banda de conducción del óxido semiconductor. Dentro de la película, los electrones inyectados se difunden a través de la película mesoporosa hasta el ánodo y se salen al exterior de la celda generando un voltaje. Finalmente, para completar el ciclo, estos electrones son recogidos por el electrolito en el contraelectrodo, que a su vez son absorbidos para regenerar el colorante sensibilizador [29].

2.4 Método de Sol-gel

El método Sol-gel es una ruta atractiva por las ventajas que ofrece este mismo, además de ser flexible en la elaboración de materiales cerámicos en polvo, fibras, monolitos, películas, etc.

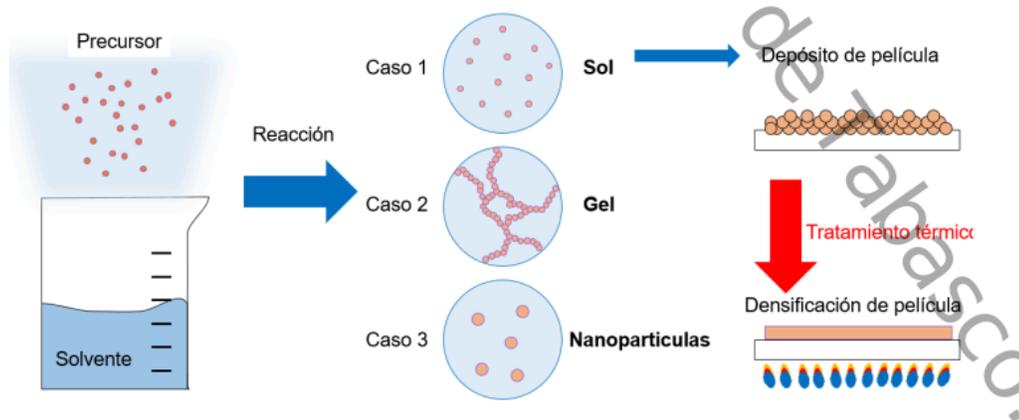


Figura 17. Proceso Sol-Gel para la obtención de materiales.

La técnica sol-gel permite obtener productos de muy diversas características según el camino seguido para su obtención (Figura 17) [30]. Proporciona una ruta alternativa para la producción de materiales cerámicos y vidrios. Comparado con los métodos tradicionales, la ruta sol-gel ofrece un gran número de ventajas importantes que hacen el método interesante para el diseño de materiales con las propiedades necesarias para aplicaciones específicas, logrando con esta gran versatilidad una aplicación cada vez mayor, estos recubrimientos se presentan como una alternativa para la protección frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos

Este proceso Sol-Gel puede ser descrito como la creación de una red de óxido por reacciones de condensación molecular progresivas de precursores en un medio líquido. Básicamente, hay dos maneras de preparar estos recubrimientos sol-gel: el método inorgánico y el método orgánico. El método inorgánico implica la evolución de las redes mediante la formación de una suspensión coloidal (generalmente óxidos) y gelificación del sol (suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, 1-100 nm) para formar una red en fase líquida. Pero el método más ampliamente utilizado es el orgánico, que por lo general comienza con una solución de metal monomérica o alcóxido metaloide precursores $M(OR)_n$ en un alcohol u otro disolvente orgánico cuyo peso molecular sea bajo. Aquí M representa un elemento formador de red, tales como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, etc. y R es típicamente un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}) [31].x



Dónde, M → es un metal o metaloide Si, Ti, Al, Zr

R → es un grupo alquilo: metilo ($-CH_3$), etilo ($-C_2H_5$), propilo ($-C_3H_7$)

n → grado de oxidación del metal

Este método está basado en la hidrolisis y gelificación (por ejemplo controlando la adición de agua) de alcóxidos u otros compuestos reactivos en soluciones alcohólicas. La química de los procesos que ocurren durante la síntesis de sol gel

pueden representarse mediante la siguiente secuencia de adiciones o sustituciones nucleófilas catalizadas por ácidos o bases. [32]

1. Hidrólisis de alcóxidos metálicos



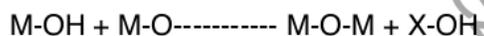
M: metal R: alquilo

2. Condensación con la formación de puentes hidroxilos



X: H ó R

3. Condensación con la formación de enlaces de oxígeno



X: H ó R

2.5 Técnica de depósito dip-coating

En el recubrimiento por inmersión, el sustrato normalmente se retira verticalmente del baño de recubrimiento a una velocidad constante. El sustrato en movimiento arrastra el líquido en una capa límite viscosa que se divide en dos en la superficie libre, devolviendo la capa exterior al baño (Figura 18). Dado que el disolvente se evapora y drena. Alguno de los parámetros que influyen en la estructura de las películas depositadas depende de factores tales como velocidades relativas de condensación y evaporación, fuerza de gravedad, viscosidad y velocidad de retirada del sustrato. [33]

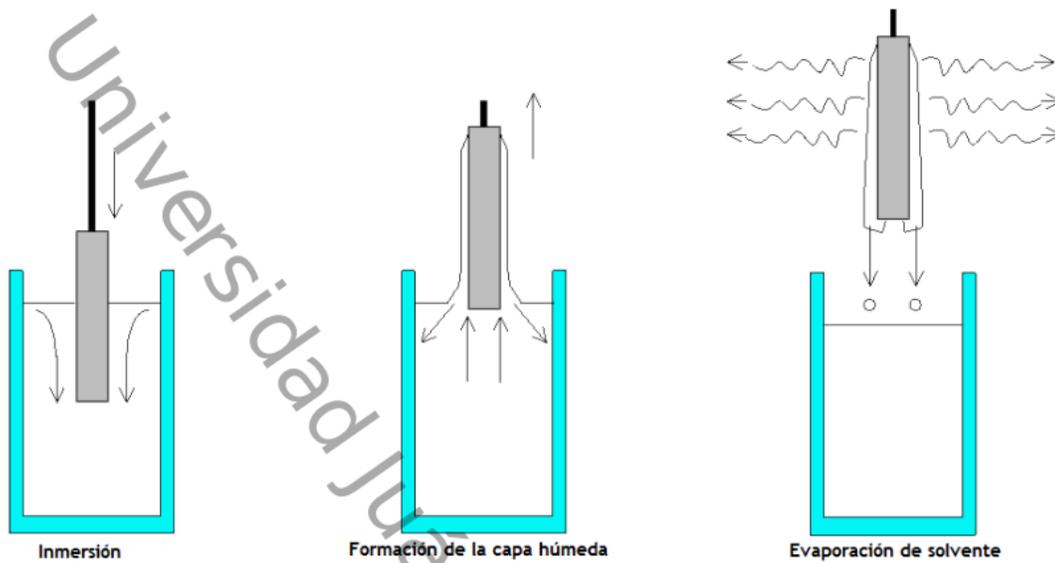


Figura 18. Diagrama de la técnica de depósito dip-coating

2.6 Técnica de depósito Coevaporación

Las técnicas de deposición en fase de vapor (método físico) PVD están basadas en la formación de un vapor (del material a depositar) a partir de una fuente térmica, con objeto de que el vapor (que contiene los átomos o moléculas) alcance y se condense sobre la superficie del sustrato sin colisiones en la cámara de vacío formando un depósito sólido en capa delgada. Generalmente, el proceso ha de realizarse en alto vacío (10^{-6} torr) o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con el aire así como la adsorción sobre la superficie del sustrato de los componentes gaseosos presentes en el aire. [34]

Este proceso es uno de los más simples y más antiguos en lo que respecta a la deposición de películas delgadas. La Figura 19 presenta un esquema del proceso de deposición común a partir de la fase vapor. En todas ellas, el vapor del material a depositar se genera a partir de una fuente a la cual se le puede variar la temperatura, para ser posteriormente condensado sobre el sustrato y las paredes del reactor o cámara donde se realiza el proceso. La diferencia entre unas técnicas y otras reside bien en la naturaleza de la fuente del vapor (sólido, líquido o gas) o el

método usado para producirlo (reacción química, calentamiento, bombardeo con partículas cargadas, fotones plasma, etc.). [35]

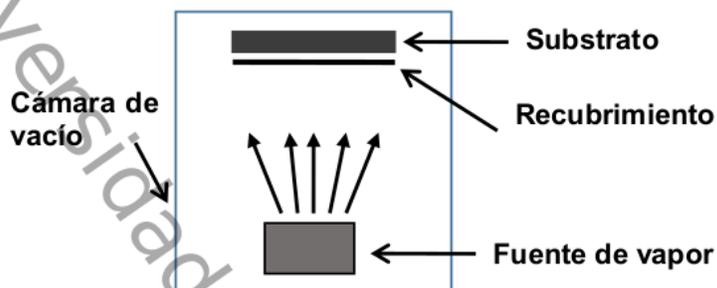


Figura 19. Esquema del proceso de deposición a partir de fase vapor.

Se considera el hecho de que la estructura y las propiedades de una película (dependiendo del material) pueden ser influenciadas profundamente por el último vacío, por los gases residuales y por las presiones parciales, pero las primeras monocapas son muy pequeñas, una absorción de gas considerable puede existir y ser perjudicial a las propiedades de las películas. Es por consiguiente necesario emplear buenas condiciones de vacío, para que de esta forma se eliminen los átomos de aire residual. Pero en la práctica, los costos y tiempos son limitantes por lo que se aplican condiciones de vacío de alrededor de 10^{-5} a 10^{-6} torr.

2.7 Técnicas de caracterización

2.7.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

La estructura de un patrón de difracción típico de polvos puede ser descrita por los siguientes componentes: posición, intensidad y forma de las múltiples reflexiones de Bragg. De las posiciones de los picos se puede realizar un análisis cualitativo de fase, conocer las dimensiones de la celda y el sistema cristalino de la estructura. Del ancho y la forma de los picos se puede obtener el dominio de coherencia (tamaño de cristalita) y las micro-tensiones de la muestra. Mediante las intensidades de los máximos se puede realizar un análisis cuantitativo de fase y determinar las posiciones de los átomos a partir del factor de estructura. [36]

Los rayos x utilizados en la difracción son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). Para poder comparar, la longitud de onda de la luz visible es del orden de 600 nm (6000 Å), para producir rayos X para fines de difracción, se debe aplicar un voltaje de unos 35 KV entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío.

Cuando el filamento del cátodo de wolframio se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo aumentando su energía cinética, cuando los electrones golpean al metal blanco (por ejemplo molibdeno) se emiten rayos sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente 98 %) se convierte en calor, por lo que el metal blanco debe refrigerarse externamente. [37]

Se utiliza la fórmula de Scherer para evaluar tamaño de cristal

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño de cristal en nm, λ es la longitud de onda de la radiación incidente en nm, $k=0.90$, θ es el ángulo bragg tomado en radianes y β es el FWHM en radianes [38].

2.7.2 Microscopía Raman.

El efecto Raman, fue descubierto en 1928 por C.V. Raman. En microscopía Raman el material que se quiere estudiar se ilumina con luz monocromática (de un solo color o frecuencia, como la producida por un láser) como se puede observar en la Figura 20. La mayor parte de la luz esparcida por el material tiene la misma frecuencia (o color) que el láser, pero una parte muy pequeña experimenta un cambio de frecuencia, el mismo es característico de los enlaces químicos o moléculas presentes en el material. El análisis de las frecuencias que aparecen debido al material (espectro Raman) da información sobre la composición química.

el estado de agregación, la tensión mecánica, la orientación, el desorden o la temperatura.

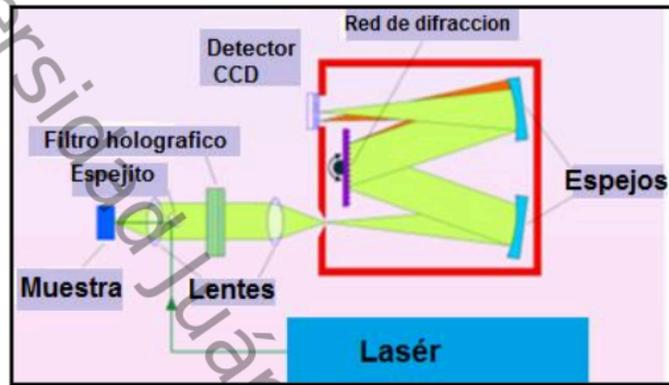


Figura 20. Partes que conforman la microscopía Raman.

Aplicaciones: caracterización de películas delgadas, guías de onda, recubrimientos, productos de corrosión, efectos de irradiación, circuitos integrados y dispositivos micro-electrónicos, minerales e inclusiones, pigmentos en obras de arte, identificación de narcóticos, explosivos plásticos y fibras en criminología, identificación de plásticos para reciclaje, conformación de proteínas [39].

El efecto Raman se corresponde con la absorción y la posterior emisión de un fotón a través de un estado intermedio de electrones, como se muestra en un diagrama de nivel de energía (Figura 21). Las moléculas se excitan a un nivel de energía virtual durante un período corto, del orden de los picosegundos, antes de que se produzca un fotón emitido; mientras que en fluorescencia la luz incidente es absorbida por una molécula y reemitida desde estados de excitación electrónica después de un tiempo de resonancia del orden de nanosegundos.

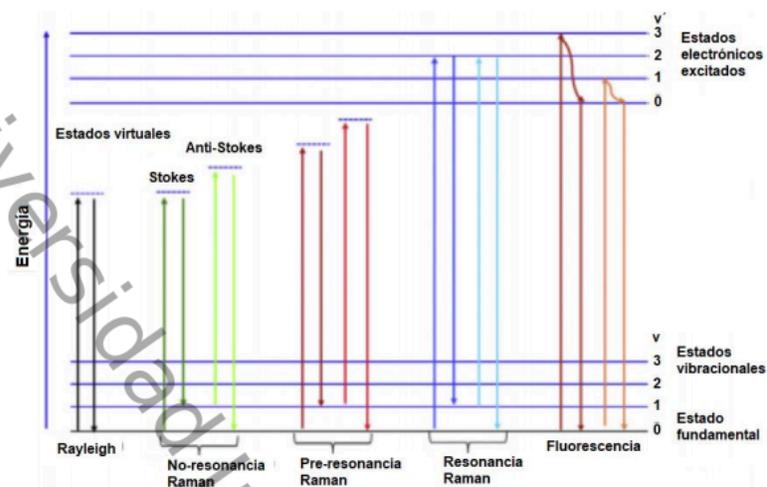


Figura 21 Transición energética de una molécula

La interacción Raman conduce a un cambio de Stokes o un cambio anti-Stokes. Un cambio anti-Stokes surge cuando la molécula de analito pierde energía y la radiación emitida tiene una energía más alta que la radiación incidente, un cambio de Stokes surge cuando la molécula de analito absorbe energía y la radiación emitida tiene una energía más baja que la radiación incidente. Por otro lado, la pérdida o ganancia en energía de la radiación incidente es igual a la diferencia de energía entre los dos niveles de energía vibratoria [40].

2.7.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbanza, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorbanza.

Como la luz es una forma de energía, absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados siguen el orden:

$E_{\text{electrónica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior [41].

2.7.4 Microscopía Electrónica de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido es una herramienta muy importante en la ciencia de materiales y en la ingeniería; se utiliza para medir las características microscópicas, la clasificación de las fracturas, los estudios de la microestructura, las evaluaciones de los recubrimientos de poco espesor, el examen de la contaminación de la superficie y el análisis de fallas en los materiales, mediante el empleo de electrones. Su principio consiste en que se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocados en la muestra a analizar, emite una señal la cual muestra las señales electrónicas emitidas por la muestra. En la Figura 22 muestra un modelo reciente de microscopio electrónico de barrido. [42]



Figura 22. Microscopio electrónico de barrido

2.7.5 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento analítico que se utiliza para estudiar la estructura de la superficie y la morfología de los materiales, es único en su capacidad para observar objetos a escala nanométrica tanto en el aire como en el entorno líquido. Esta capacidad única también permite que el AFM se utilice en ciencias biológicas, física, ingeniería, hasta desarrollo de procesos y control por lo que se han convertido en una herramienta de la nanotecnología accesible y fácil de usar para el estudio de las propiedades físicas de las superficies de materiales [43]

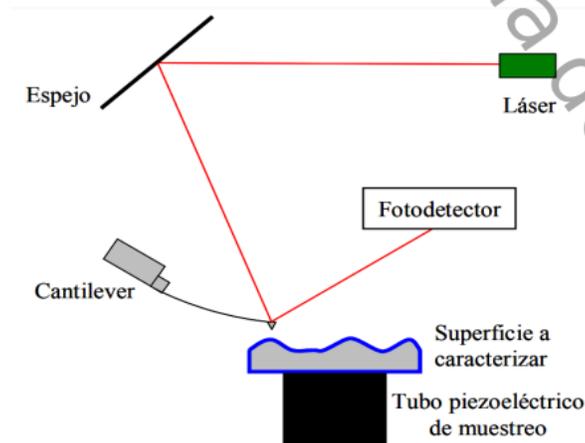


Figura 23 Esquema de un microscopio de fuerza atómica AFM

En la Figura 23 muestra un esquema del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). La punta cristalina va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas atómicas, de sólo unos $200 \mu\text{m}$ de longitud, denominado "cantilever". La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Es posible entonces registrar la pequeña flexión que sufre el "cantilever" mediante la reflexión de un haz láser que se hace incidir sobre la punta cristalina tal y como se indica en la Figura 23. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la superficie, lo que permite medir mediante la reflexión que sufre el haz que incide sobre la punta. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución típica del instrumento es de 1 nm. [44]

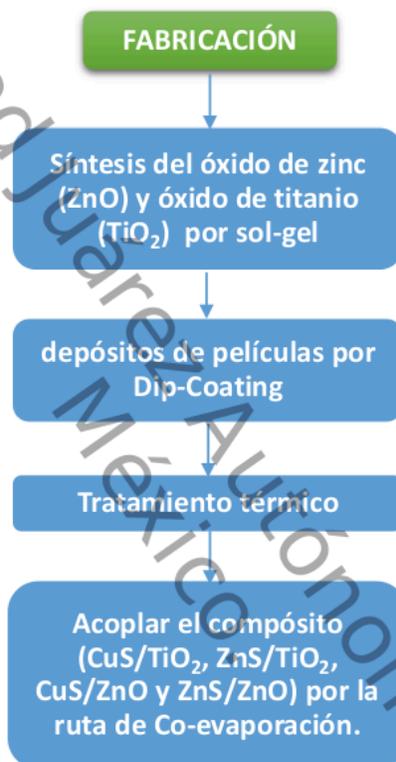
2.7.5 Evaluación fotoelectroquímica

En este trabajo se hace una evaluación electroquímica para medición de la fotosensibilidad de las películas a la luz. En la cual se realiza una cronoamperometría con iluminación y utilizando un chopper, donde se observa una variación de la corriente al hacer incidir luz, que al igual se ve un efecto en el cambio de la conductividad eléctrica. A este efecto se le conoce como fotoconductividad persistente [45]. La cronoamperometría es un método electroquímico en el que, por medio de un potencióstato, se impone un potencial fijo en el electrodo de trabajo de una celda electroquímica y se miden los cambios de intensidad de corriente que pasan a través de ésta en función del tiempo [46].

Estas celdas se componen por tres electrodos sumergidos en una disolución. Uno de los electrodos es el electrodo de trabajo y su potencial varía linealmente con el tiempo. El segundo electrodo es un electrodo de referencia, cuyo potencial permanece constante durante el experimento. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar que sirve simplemente para conducir la electricidad desde la fuente de la señal a través de la disolución al electrodo de trabajo [47].

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe de forma detallada el proceso de síntesis de los óxidos metálicos por el método de sol-gel, técnica de depósitos de las películas delgadas y los equipos para el desarrollo de este proyecto.



3.1 Síntesis de TiO₂ por Sol-gel

Se preparó la solución de la siguiente forma: Se utilizó como precursor tetrabutóxido de titanio (Sigma-Aldrich 97%), alcohol etílico (Meyer 99.5%) como solvente, agua desionizada como agente de hidrólisis y ácido clorhídrico (J.T. Baker 36.7%) como catalizador.

Preparación de la solución No. 1: Se prepara en un vaso de precipitado 1.33 ml de agua desionizada con 10 ml de etanol.

Preparación de la solución No. 2: Se agregan 10 ml de etanol en un matraz de 250 ml en agitación a 200 rpm, posteriormente se agrega 6.48 ml de Tetrabutoxido de titanio, luego se agregan 35 ml de etanol y 1 ml de ácido clorhídrico procurando que el proceso se encuentre en un ambiente cerrado, dejándose agitar por 10 min aproximadamente.

La solución 1 se vierte en la bureta y se monta en el arreglo para iniciar el goteo a la solución 2 como se muestra en la Figura 24 , este proceso se lleva a cabo en aproximadamente trece minutos. Al término del goteo se cubre el matraz y se deja agitar por una hora aproximadamente.

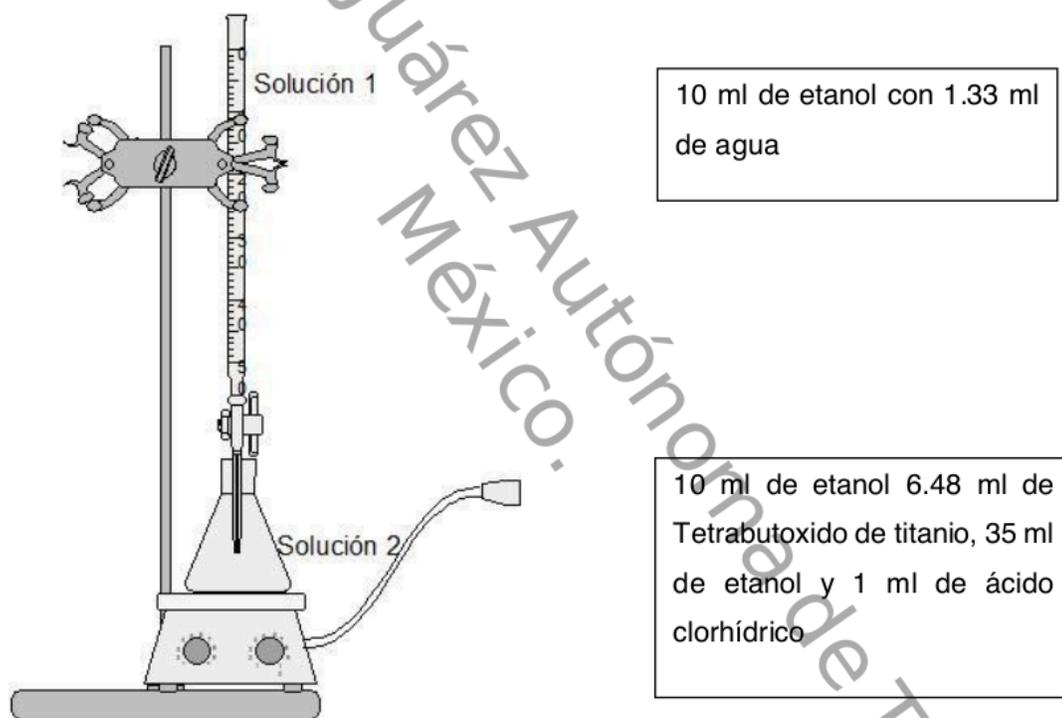


Figura 24 Adición de la solución 1 en la solución 2 en el proceso de sol-gel

Se llega a formar la parte Sol, dicha solución debe estar en un recipiente cerrado para evitar volatilidad y contacto con la luz, así después ser utilizado para el depósito de películas.

3.2 Síntesis de ZnO por Sol-gel

Se preparó la solución de la siguiente forma: Se utilizaron como precursor Acetato de zinc (J.T. Baker 99%), alcohol etílico (Meyer 99.5%) como solvente, y dietanolamina (Sigma-Aldrich 99%) como agente gelante.

En un matraz se agregan 5.47 gr de acetato de zinc, posteriormente se añaden 50 ml de etanol, manteniéndose en constante agitación hasta tener un mezclado homogéneo, finalmente se agrega por goteo lento 1.8 ml de dietanolamina, a este proceso se le aplica calor la cual debe ser de 60° C y en constante agitación por una hora (Figura 25).

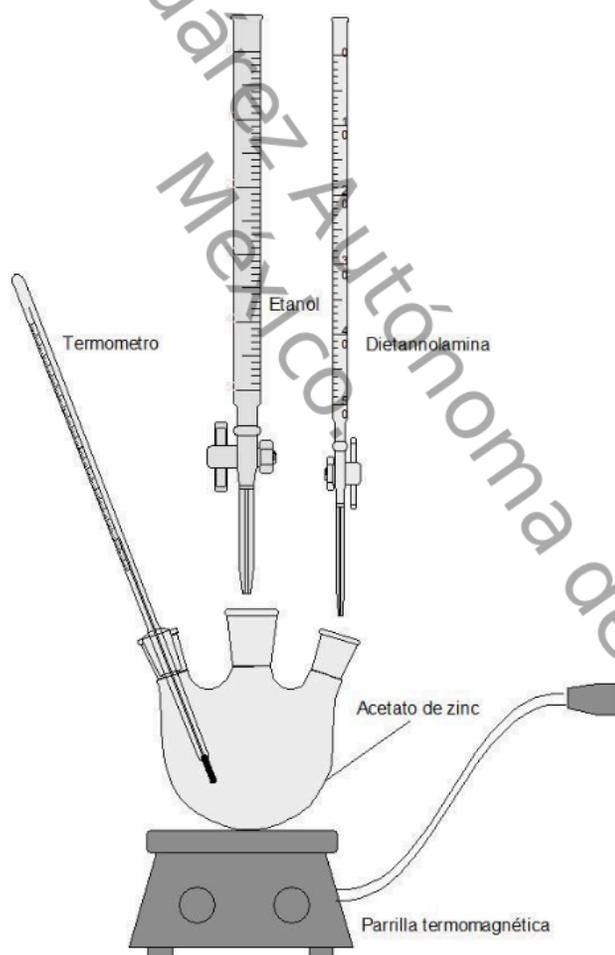


Figura 25 Proceso de mezclado en el proceso de síntesis del ZnO

Se llega a formar la parte Sol, dicha solución debe estar en un recipiente cerrado para evitar volatilidad y contacto con la luz, así después ser utilizado para el depósito de películas.

3.3 Depósitos de películas por Dip Coating

Se realizaron depósitos de ZnO y TiO₂ sobre sustratos de vidrio de SiO₂ (VELAB no.1), estos sustratos fueron lavados previamente al depósito conforme al siguiente procedimiento:

- Cada sustrato de vidrio fue lavado suavemente con una gasa en agua y jabón neutro.
- Fueron inducidos al baño ultrasónico en agua con jabón neutro por 10 min a 50°C.
- Fueron lavados con agua desionizada
- Posteriormente se indujeron al baño ultrasónico con agua desionizada por 10 minutos a 50 °C.
- Se repite el paso anterior.
- Se retiraron los sustratos y fueron secados con aire caliente.

Se llevó a cabo el depósito de películas delgadas sobre los sustratos de vidrio en un equipo dip-coating diseñado en el laboratorio de semiconductores de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. La velocidad de inmersión fue de 2 mm/s manteniendo el sustrato en la solución por de 3 minutos. Se dejó secar por 3 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se les dio un pre-tratamiento térmico a 300°C por 3 minutos para poder hacer un segundo depósito en el sustrato de vidrio. Finalmente se hizo un tratamiento térmico en un horno tubular BROTHER XD-1200N, de 1 hora a 550°C para alcanzar la fase cristalina anatasa del TiO₂ y 1 hora a 400 °C para alcanzar la fase cristalina wurtzita del ZnO. La Figura 26 muestra un diagrama representativo de la técnica de depósito dip-coating.



Figura 26 Proceso de depósito por Dip coating de películas delgadas

3.4 Acoplamiento del CuS por Co-evaporación a las películas de ZnO y TiO₂.

Se realizaron depósitos de sulfuro de cobre (CuS) (Sigma-Aldrich 99.99%) en películas de ZnO y TiO₂ para la formación de los composites CuS/ZnO y CuS/TiO₂ por la técnica de Co-evaporación en un equipo Intercovamex TE12, en la cual se colocaron sustratos de los óxidos (previamente depositados por dip-coating) en la campana y se agrega 0.05 gr de CuS en una resistencia (chalupa) y se hizo variar el voltaje, alcanzando la temperatura de sublimación del CuS a un amperaje de 120 Amps por un tiempo de 15 min, en condiciones de operación de esta técnica requiere un vacío en el orden de 1×10^{-3} Torr.

3.5 Acoplamiento del ZnS por Co-evaporación a las películas de ZnO y TiO₂.

Se realizaron depósitos por la técnica de Co-evaporación de sulfuro de zinc (ZnS) (Sigma-Aldrich 99.9%) en películas de ZnO y TiO₂ para la formación de los composites ZnS/ZnO y ZnS/TiO₂, en la cual se colocaron sustratos de los óxidos (previamente depositados por dip-coating) en la campana y se agregaron 0.01 gr de ZnS en una resistencia (chalupa) y se hizo variar el voltaje, alcanzando la temperatura de sublimación del ZnS a un amperaje de 110 Amps por un tiempo de

15 min, en condiciones de operación de esta técnica requiere un vacío en el orden de 1×10^{-3} Torr. Al término de los distintos procesos de depósitos obtenemos un compuesto con una estructura parecida a la que muestra la Figura 27.

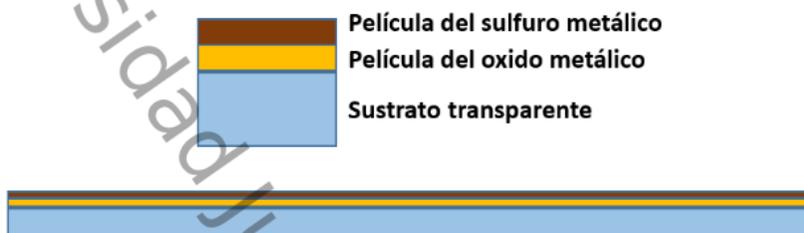


Figura 27. Esquema final del compuesto estructurada por las películas delgadas de óxidos y sulfuros metálicos.

CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizan y discuten los resultados de las caracterizaciones estructurales, químicas y ópticas de las películas delgadas de óxidos metálicos y los compositos

4.1 Caracterización por difracción de rayos X

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron sobre películas delgadas en un Difractómetro Rigaku con ángulo 2θ , barrido de 20° - 75° y radiación electromagnética de longitud de onda de 1.544 \AA correspondiente al ánodo de Cu K α . En la Figura 28 muestra los difractogramas correspondientes al TiO_2 , ZnS/TiO_2 , y CuS/TiO_2 en la cual se puede ver presente la fase anatasa del TiO_2 de acuerdo al PDF #21-1272 [48] mostrando los picos característicos correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) para todas las muestras en base a TiO_2 . Sin embargo se ve una región ancha amorfa en los difractogramas el cual puede considerarse como la presencia del sustrato de vidrio debido a que el equipo interpone señales provenientes de éste por ser la película muy delgada (entre 130 y 220 nm) [49].

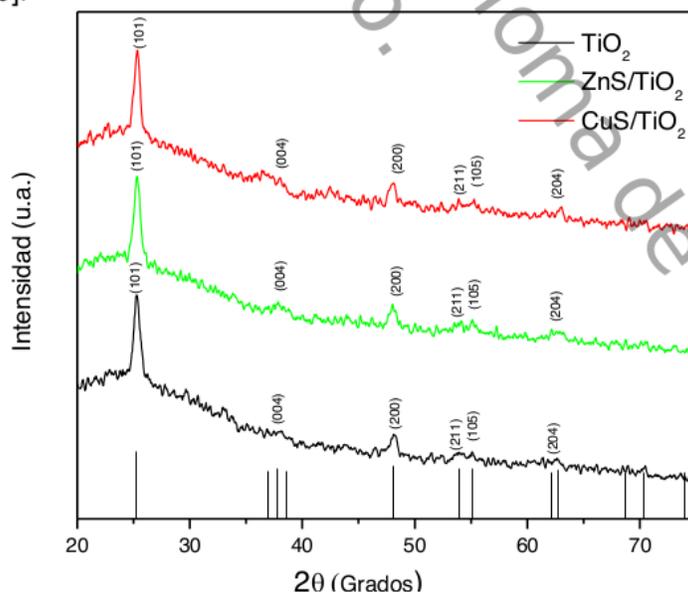


Figura 28 Patrones de DRX del TiO_2 , ZnS/TiO_2 , y CuS/TiO_2

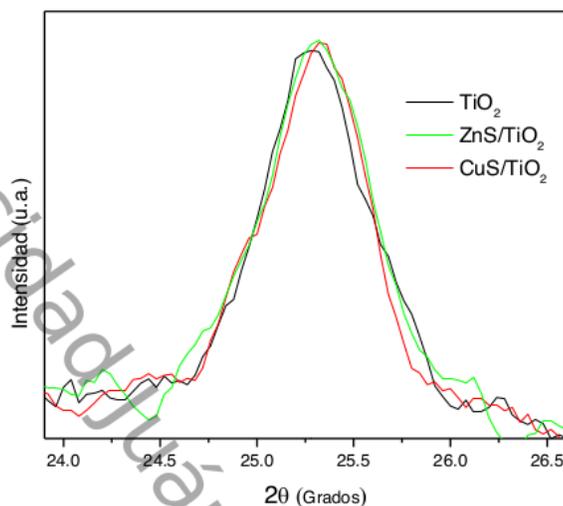


Figura 29 Patrón DRX del pico más prolongado en el plano (101) de las muestras en base a TiO₂

Los tamaños de cristales (Figura 30) se obtuvieron por medio del ancho a la mitad del pico (Tabla 3), según la ecuación de Scherer [38], teniendo una disminución de tamaño del cristal para el compuesto ZnS/TiO₂ y un ensanchamiento de su pico en el plano (101) (Figura 29) [50]. Esta disminución del tamaño de cristal indica un menor grado de cristalinidad, sin embargo este cambio no es significativo y se atribuye a que durante el proceso de calentamiento en el depósito del ZnS pueda oxidarse el Zn en la superficie del TiO₂ el cual no puede ser detectado debido a la muy baja presencia en el material, sustituyendo fácilmente los iones de Zn²⁺ al ion Ti⁴⁺ en la red cristalina del TiO₂ cuyos radios iónicos son 0.074 nm y 0.068nm respectivamente [51, 52].

Tabla 3. Parámetros de red y tamaño de cristal del TiO₂, ZnS/TiO₂, y CuS/TiO₂

Muestra	parámetro a (Å)	parámetro c (Å)	Tamaño del cristal (nm)	FHWD
TiO₂	3.787	9.703	15.110	0.6
CuS/TiO₂	3.787	9.536	16.192	0.56
ZnS/TiO₂	3.793	9.496	13.738	0.66

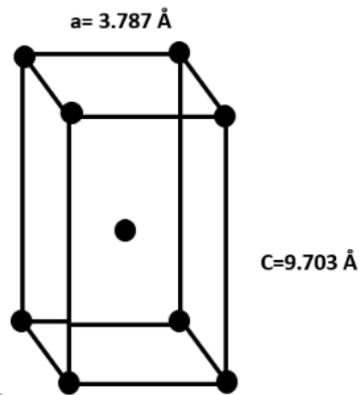


Figura 30. Estructura de la celda unitaria para el TiO_2 con las medidas calculadas de sus parámetros.

Hay una variación de los parámetros de red correspondientes a los composites con TiO_2 mostrando diferencias para el compuesto ZnS/TiO_2 (Figura 31) posiblemente por el apilamiento de los cristales ya que presenta una relación c/a más baja, sin embargo, el volumen de la celda coincide con uno reportado en la literatura y es de aproximadamente 136 \AA^3 [53].

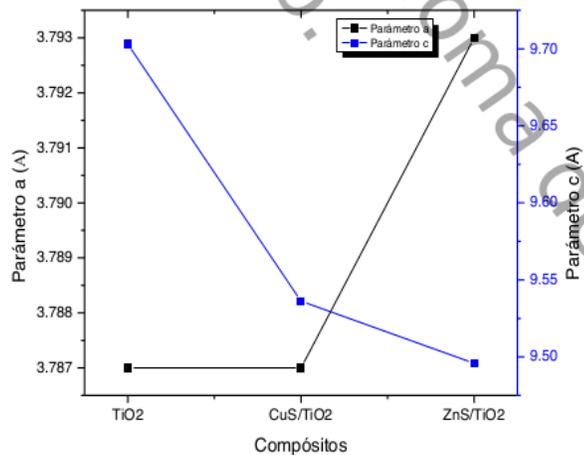


Figura 31. Parámetros de red del TiO_2 , ZnS/TiO_2 , y CuS/TiO_2

En los difractogramas correspondientes al ZnO, ZnS/ZnO y CuS/ZnO de la Figura 32 se puede confirmar la fase Wurzita de acuerdo al PDF #36-1451 [54] mostrando los picos característicos correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) para todas las muestras. En la Tabla 4 se muestra el tamaño de cristal para los composites de ZnO en el cual se puede ver una homogeneidad en el tamaño de estas. En la Figura 34 se observa una variación no significativa en los parámetros de red para los compósitos de ZnO y en la Figura 33 puede verse la forma y mediciones promedio que tiene el cristal.

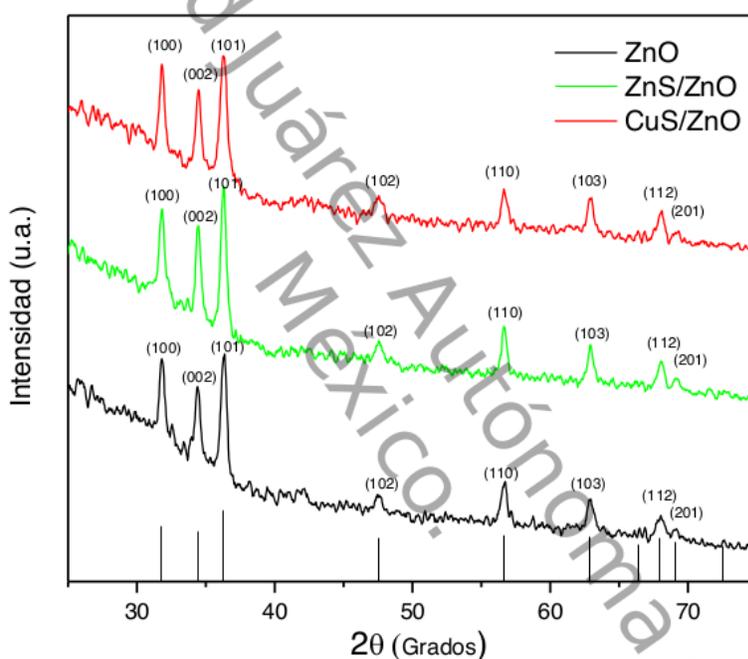


Figura 32. Patrones de DRX del ZnO, ZnS/ZnO y CuS/ZnO.

Tabla 4. Parámetros de red y tamaño de cristal del ZnO, ZnS/ZnO y CuS/ZnO

Muestra	Parámetro a (Å)	Parámetro c (Å)	c/a	Tamaño del cristal (nm)	FHWD
ZnO	3.2528	5.1705	1.589	17.906	0.52
CuS/ZnO	3.2528	5.2463	1.612	16.622	0.56
ZnS/ZnO	3.2528	5.2192	1.604	17.902	0.52

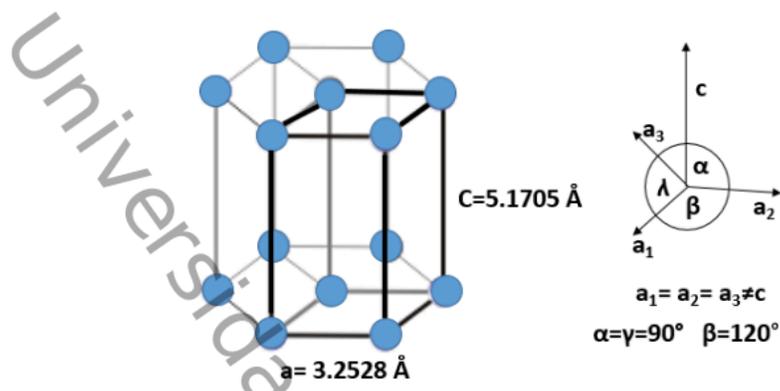


Figura 33. Estructura de la celda unitaria para el ZnO con las medidas calculadas de sus parámetros.

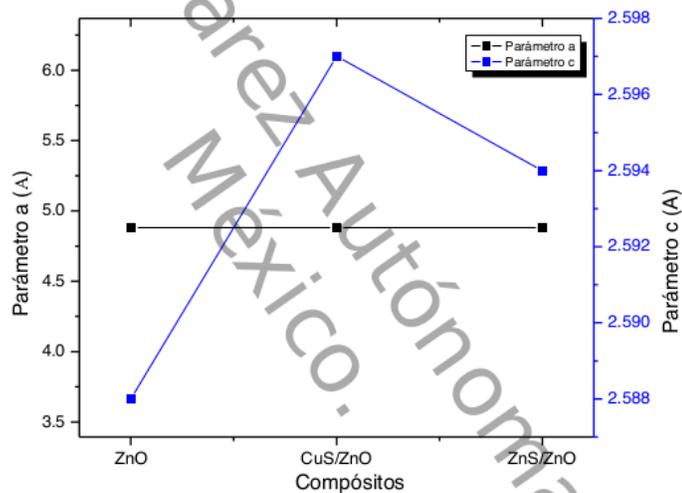


Figura 34. Parámetros de red del ZnO, ZnS/ZnO y CuS/ZnO.

4.2 Caracterización de espectroscopía Raman

Se estudiaron las películas de TiO_2 , ZnO, CuS/ TiO_2 , CuS/ZnO, ZnS/ TiO_2 , y ZnS/ZnO en un espectrofotómetro HORIBA XploRA PLUS con un barrido de $50\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ utilizando un láser de 532 nm y fuente de excitación de Nd-YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet). En la Figura 35 y Figura 36 se pueden observar las bandas de vibración correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 (144, 399, 515

Y 638 cm^{-1} [55] en las que 144 y 638 cm^{-1} se asignan a los modos $E_g(1)$ y $E_g(3)$ que son las vibraciones de estiramiento simétricas de los enlaces O-Ti-O. El pico 399 cm^{-1} se asigna al modo $B_{1g}(1)$ que es la vibración de flexión simétricas de los enlaces O-Ti-O; y el pico 515 cm^{-1} asignado al modo $A_{1g}+B_{1g}$ donde el modo A_{1g} es la vibración de flexión antisimétricas de los enlaces O-Ti-O [56]. En la Figura 35 se logra detectar muy ligeramente el espectro del CuS/TiO₂ el cual se observa la presencia de un modo vibracional típico del CuS en 271 cm^{-1} [57]

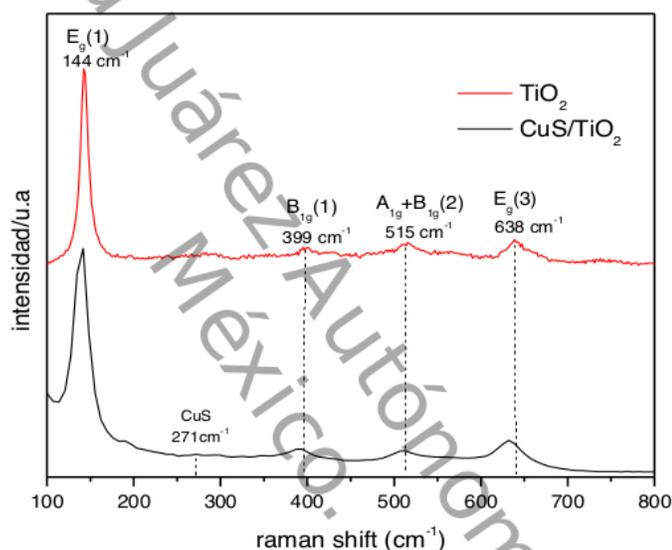


Figura 35 Espectros Raman del TiO_2 y CuS/TiO_2

La Figura 36 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra el espectro del compuesto ZnS/TiO_2 el cual, al igual que los anteriores se compara y ratifica la presencia de ZnS, en comparación con el TiO_2 puro, se observan claramente los desplazamientos de las posiciones de los picos y las disminuciones de las intensidades correspondientes a los cuatro modos activos Raman del compuesto ZnS/TiO_2 . Lo que sugiere que no es la simple mezcla sino la interacción química entre el ZnS y el TiO_2 que existe en el compuesto, lo que conduce una disminución de la simetría de las moléculas de TiO_2 y por lo tanto, estas señales se ven afectadas en las posiciones y la disminución de las intensidades [58].

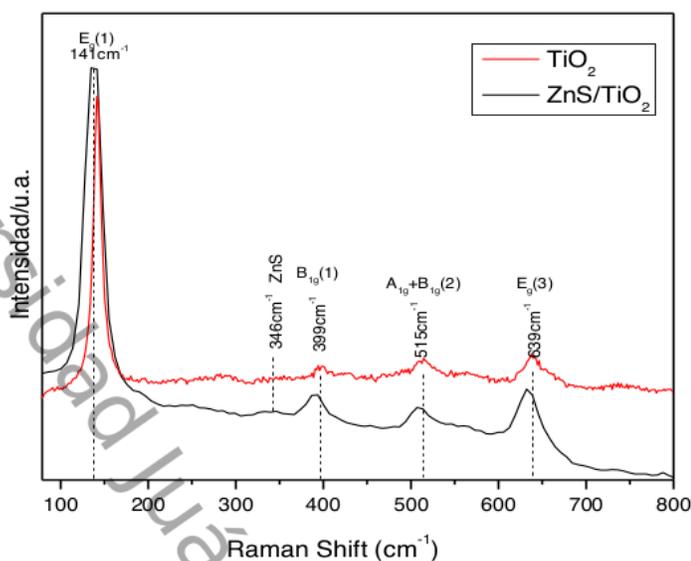


Figura 36. Espectros Raman del TiO_2 y ZnS/TiO_2

De igual forma en la Figura 37 se presentan los espectros obtenidos en los cuales se observan los modos vibracionales típicos del ZnO (100 , 332 y 440 cm^{-1}) [59]. En las que el modo vibracional $E_2(\text{LO})$ se encuentra en 100 cm^{-1} , el modo $E_2(\text{TO}) - E_2(\text{LO})$ en 332 cm^{-1} y se puede observar que el pico del modo $E_2(\text{TO})$ en 440 cm^{-1} está en mayor intensidad y muy agudo con respecto al resto de los picos, lo que indica una característica de buena cristalinidad en la estructura de ZnO. Este resultado es consistente con los resultados de XRD que se muestran arriba [60, 61]. En la Figura 37 se logra detectar muy ligeramente el espectro del CuS/ZnO el cual se observa la presencia de un modo vibracional típico del CuS en 271 cm^{-1} [57].

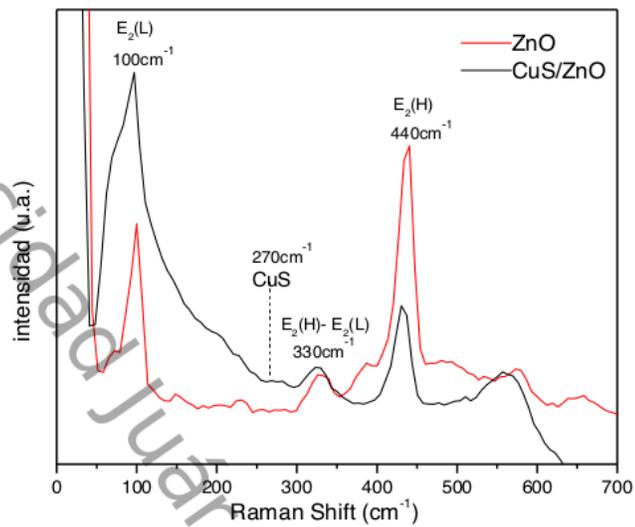


Figura 37. Espectros Raman del ZnO y CuS/ ZnO

En la Figura 38 se muestra el espectro del compuesto ZnS/ZnO el cual no muestra diferencia significativa con respecto a la presencia de ZnS [62].

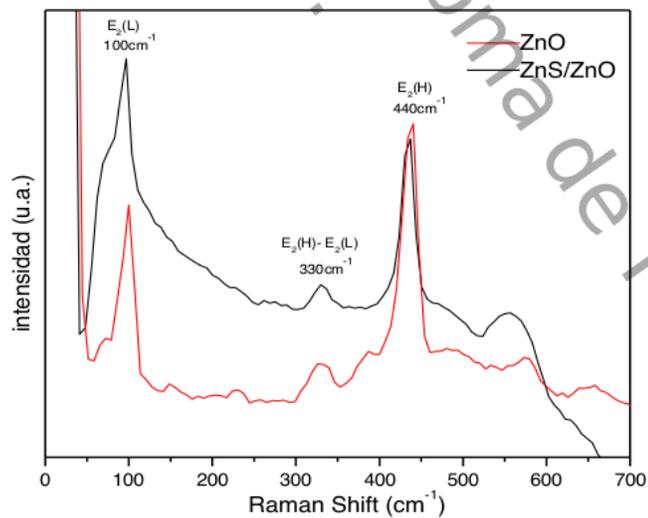


Figura 38. Espectros Raman del ZnO y ZnS/ZnO

La Figura 39 muestra el comportamiento FWHM del espectro raman en el pico principal 144 cm^{-1} con respecto al tamaño de cristal de las películas en base a TiO_2 , ZnS/TiO_2 y CuS/TiO_2 mostrando una disminución al acoplarlos con los sulfuros, los valores FWHM de las difracciones están sujetos a defectos e impurezas las cuales alteran la calidad cristalina del material, para el CuS/TiO_2 muestra una disminución del FWHM con respecto al tamaño de cristal lo que indica una mayor cristalinidad del material [63].

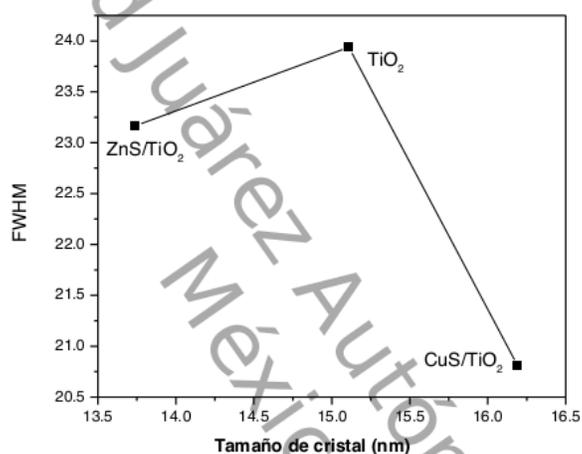


Figura 39. Variación de FWHM de la banda Raman a 144 cm^{-1} contra tamaño de cristal de las películas en base a TiO_2 .

La Figura 40 muestra el comportamiento FWHM del espectro raman en el pico 440 cm^{-1} del ZnO con respecto al tamaño de cristal de las películas en base a ZnO , ZnS/ZnO y CuS/ZnO mostrando una disminución al acoplarlos con los sulfuros, principalmente para el CuS , indicando una mejor cristalinidad del material.

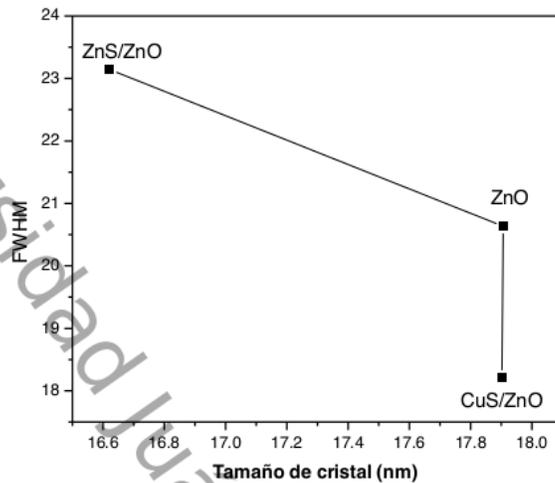


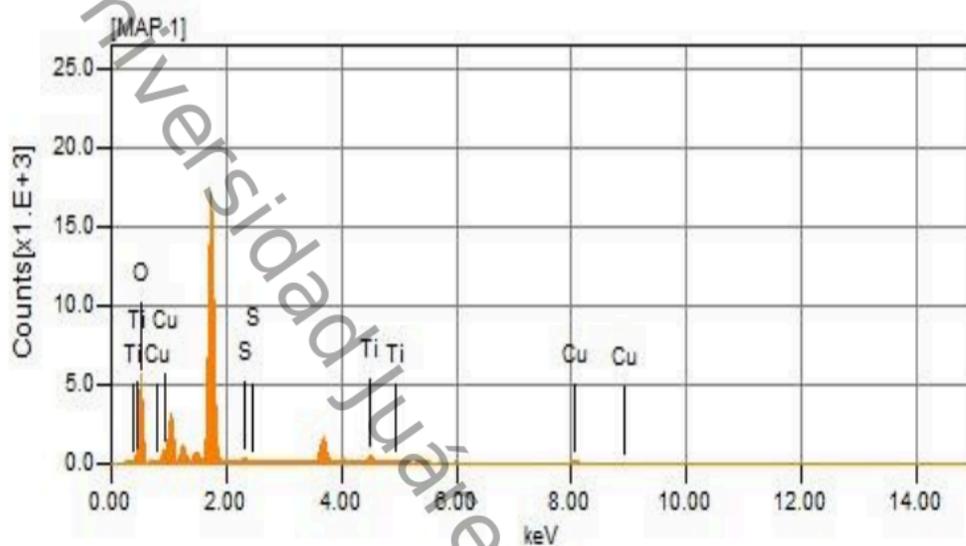
Figura 40. Variación de FWHM de la banda Raman a 440 cm^{-1} contra tamaño de cristal de las películas en base a ZnO.

4.3 Caracterización por espectrometría de dispersión de energía

El análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-6010LA para examinar la composición elemental de los compositos con un detector de Silicon drift marca Oxford, las cuales se muestran en las siguientes gráficas.

Se encontró la presencia de cobre y azufre en las películas de los compositos CuS/TiO_2 y CuS/ZnO , sin embargo, la señal del Cu y S es muy débil en ambos, debido a que la cantidad depositada sobre el sustrato es poca (100nm). Para los elementos del TiO_2 y ZnO de estos compósito con CuS se pueden identificar muy fácilmente sus elementos ya que se encuentran en abundancia (Figura 41) [64].

A) CuS/TiO₂



B) CuS/ZnO

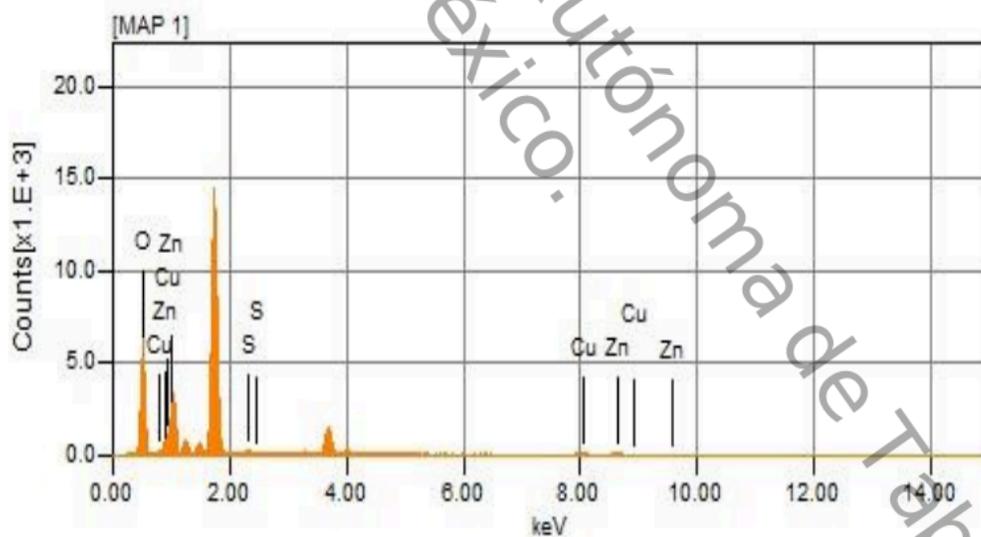
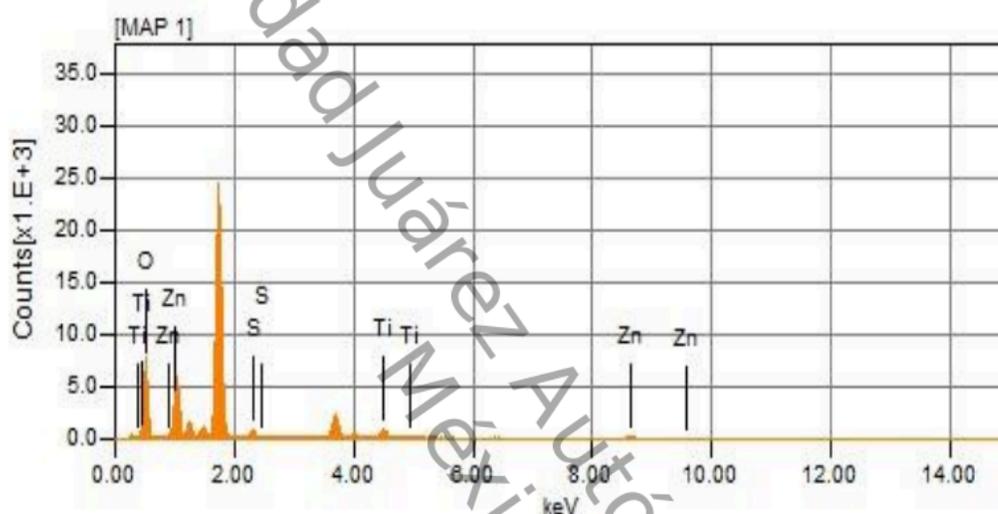


Figura 41. EDS de las películas CuS/TiO₂ y CuS/ZnO

Para el compuesto ZnS/TiO_2 se pueden ver claramente la presencia del oxígeno y del titanio pero en muy poca cantidad del Zn y del S debido a la cantidad presente en la muestra [65]. Para el ZnS/ZnO muestran tres de sus cuatro elementos con una señal significativa con respecto al azufre la cual presenta una señal muy débil debido a la presencia en el material (Figura 42) [66].

A) ZnS/TiO_2



B) ZnS/ZnO

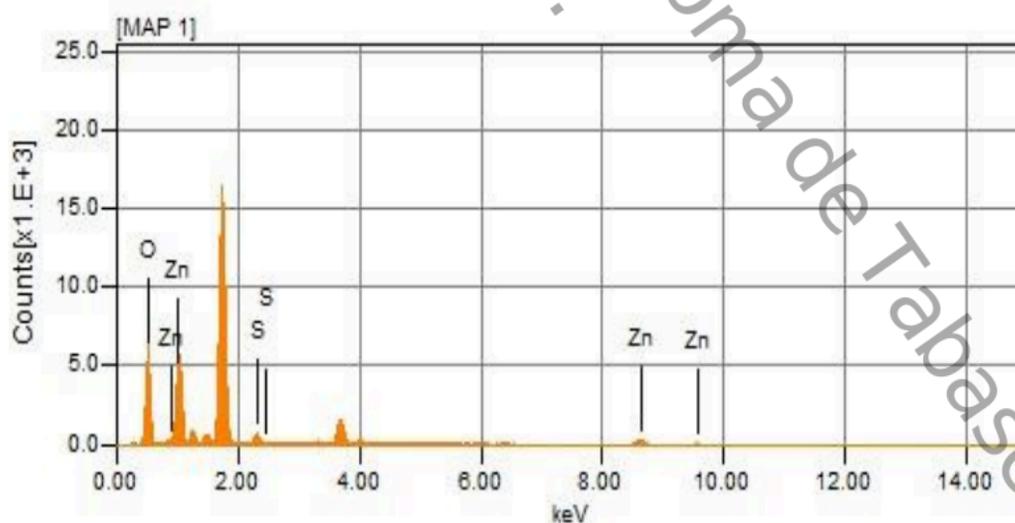


Figura 42. EDS de las películas ZnS/TiO_2 y ZnS/ZnO

4.4 Caracterización de espectroscopía ultravioleta visible

Los valores de transmitancia obtenidos para las muestras de TiO_2 , ZnO , CuS/TiO_2 , CuS/ZnO , ZnS/TiO_2 , y ZnS/ZnO son comparados los materiales sin acoplar con los ya acoplados. Realizadas por el espectrofotómetro Uv-Vis Agilent-8453 con una fuente de radiación de wolframio y deuterio.

En la Figura 43 se ve el cambio experimentado al combinar el TiO_2 con el CuS , el cual expande su rango de absorción a la región de luz visible, estos resultados indican que las nanoparticulas de CuS contribuyen a mejorar la recolección de luz visible la cual se puede atribuir a un doblamiento de bandas al incorporar CuS [67]

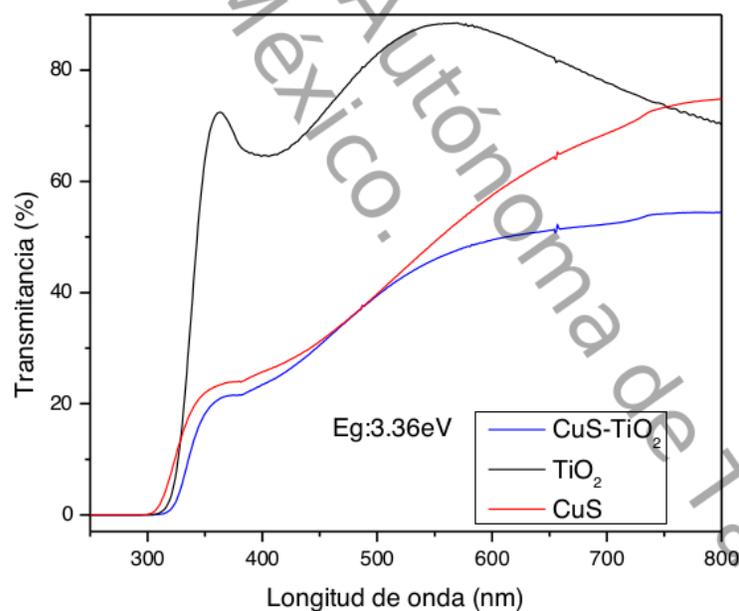


Figura 43. Espectros de transmitancia de películas de TiO_2 , CuS y CuS/TiO_2 .

La Figura 44 muestra los espectros de transmitancia para el ZnO el cual transmite en la región visible de un 73-87% y el borde de absorción localizado aproximadamente en 370 nm. El CuS/ZnO disminuye con respecto al ZnO puro, transmitiendo de 52-73% en la región visible, esto indica que la capa de CuS en el ZnO está causando efectos en la capacidad de transmitir luz de las películas [68].

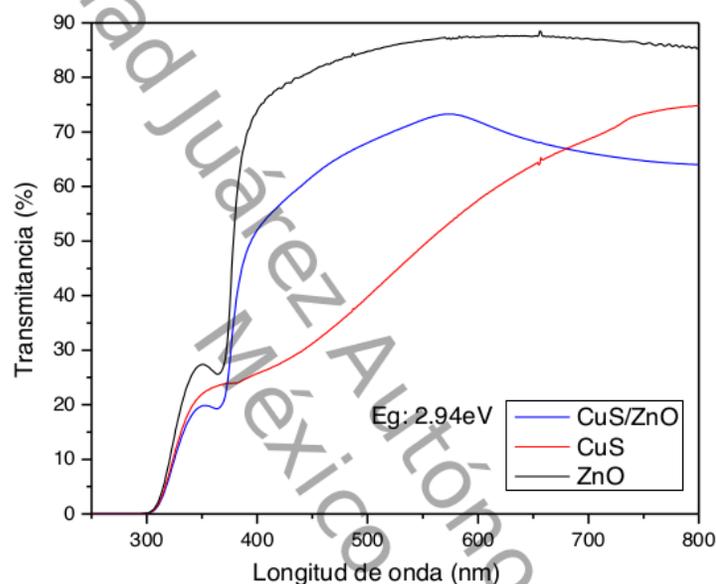


Figura 44. Espectros de transmitancia de películas de ZnO, CuS y CuS/ZnO.

En la Figura 45 se puede ver que la transmitancia del ZnS y TiO₂ se encuentran con mayor intensidad, esto debido a que son materiales tipo n y se caracterizan por ser transparentes, sin embargo, el TiO₂ absorbe un poco más que el ZnS, empezando a transmitir desde 321 y 311 nm respectivamente en el rango de luz ultravioleta. Para el ZnS/TiO₂ presenta un desplazamiento en la absorción de la luz hasta 327 nm y esto se puede atribuir a un doblamiento de bandas en el material compuesto [58].

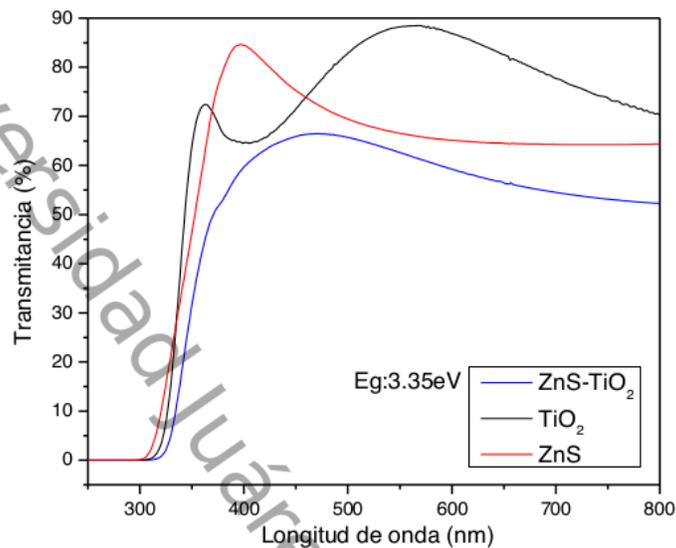


Figura 45. Espectros de transmitancia de películas de TiO_2 , ZnS y ZnS/TiO_2 .

En la Figura 46 se muestran los espectros del ZnS/ZnO y puede verse un desplazamiento tenue de absorción en el espectro electromagnético causado por estados energéticos generados al acoplar dichos compuestos, transmitiendo hasta un 83% en el rango visible [69].

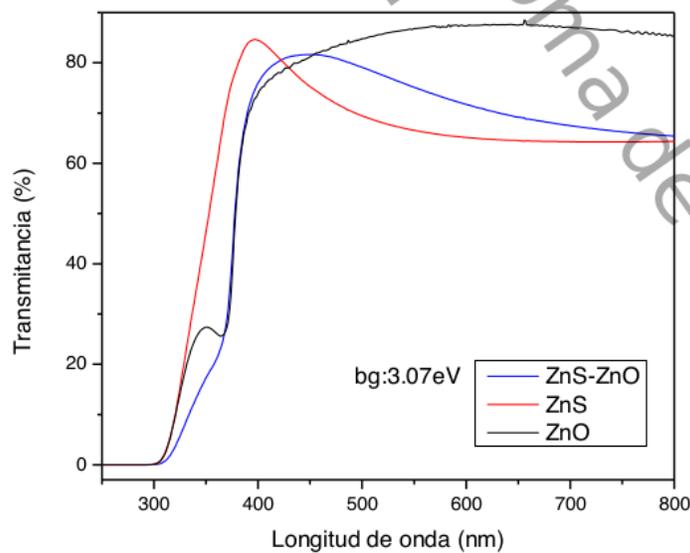


Figura 46. Espectros de transmitancia de películas de ZnO , ZnS y ZnS/ZnO .

Para conocer el valor de la banda de energía de cada película se utilizó el modelo de Tauc, extrapolando la porción de la línea recta $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^2}{h\nu}$$

Donde K es constante, $h\nu$ es la energía del fotón (eV) y el valor de n puede ser $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo si tiene una transición directa o indirecta [70].

Tabla 3. Brecha de energía de los óxidos, sulfuros y compositos.

Muestras (películas)	Energía de gap
TiO ₂	3.4 eV
ZnO	3.2 eV
CuS/TiO ₂	3.36 eV
CuS/ZnO	2.94 eV
ZnS/TiO ₂	3.35 eV
ZnS/ZnO	3.07 eV

La Figura 48 muestra la variación del band gap con respecto al tamaño de cristal de las películas en base a TiO₂ la cual en el caso de los compuestos muestran menor energía con respecto al TiO₂, en la que se ve reflejado el cambio de su capacidad para absorber la energía (mostradas en las gráficas de transmitancia) esto se debe a la adición de nuevos niveles de energía en el TiO₂ por lo tanto durante la irradiación con la luz, el electrón foto inducido se mueve desde la banda de conducción del CuS a la banda de conducción del TiO₂, mientras que los huecos foto inducidos tienden a moverse desde la banda de valencia del TiO₂ a la banda de valencia del CuS (Figura 47) [71].

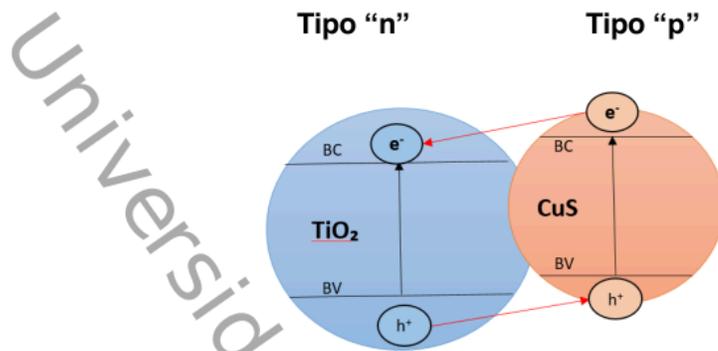


Figura 47 Transferencia y separación de electrones y huecos foto-generados entre el TiO_2 y el CuS

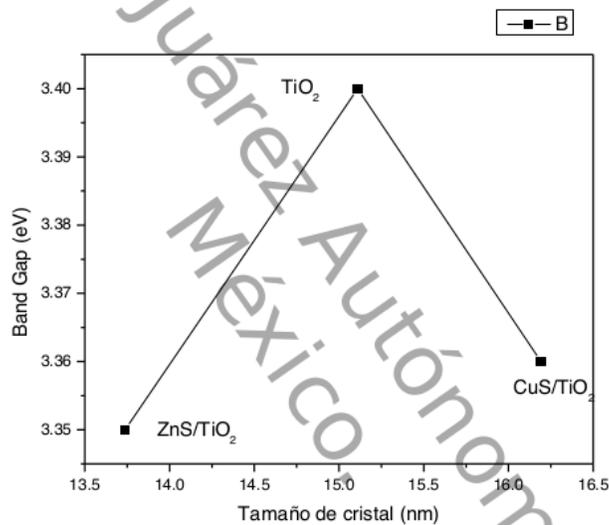


Figura 48 Variación de la brecha con el tamaño de cristal de las películas en base a TiO_2

La Figura 50 muestra la variación del band gap de las películas en base a ZnO , observando una disminución de la brecha prohibida en los composites, principalmente causados por diferentes factores como el cambio en los tamaños de cristales, rango de absorción de los sulfuros así como la creación nuevos estados energéticos al entrar en contacto el ZnO con los sulfuros (Figura 49) [72, 73]

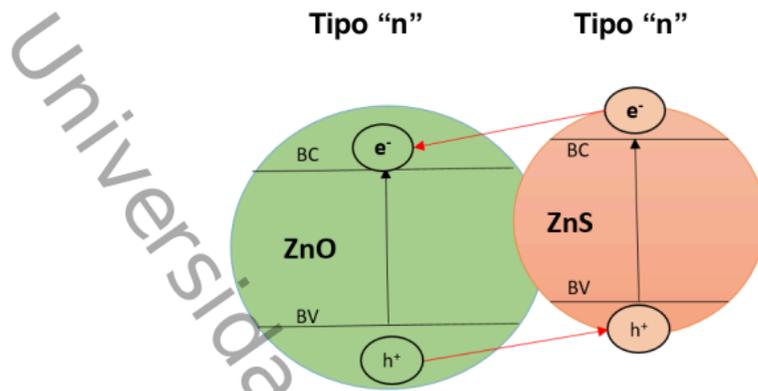


Figura 49 Transferencia y separación de electrones y huecos foto-generados entre el ZnO y el ZnS

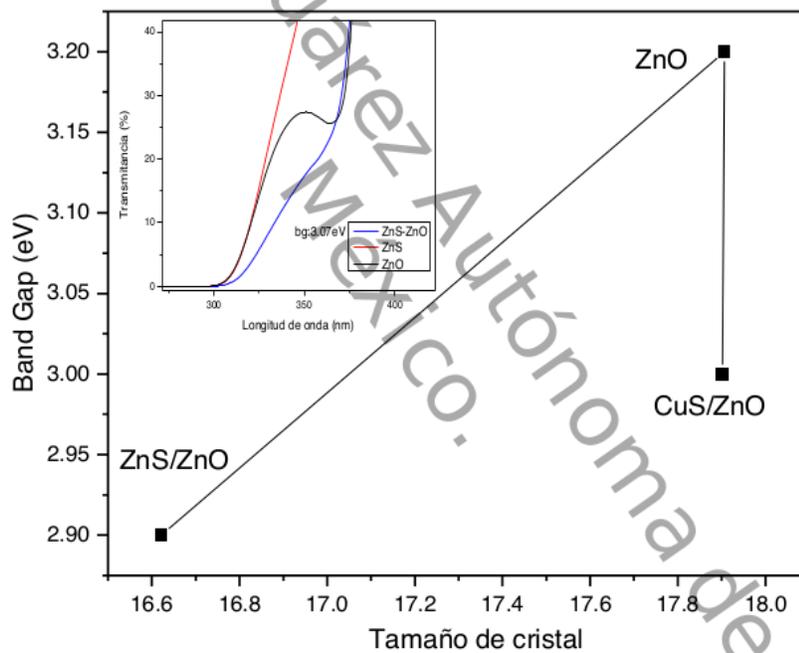


Figura 50 Variación de la brecha con el tamaño de cristal de las películas en base a ZnO.

El índice de refracción y la porosidad se calcularon mediante el método de Wolfe, mostrando una correlación para las muestras, que al aumentar la porosidad disminuye el índice de refracción, el cual es un parámetro propio de cada material que indica el comportamiento de la luz al atravesarlo, a este factor se atribuye la

disminución del band gap, ya que entre estas dos propiedades existe una correlación y tiene influencia significativa en la estructura de las bandas. Por consecuente una disminución en el índice de refracción es consecuencia de la densificación en las películas. Tales materiales compuestos, con una estructura porosa pueden mejorar fácilmente el área superficial de la muestra y proporcionar mejores vías de transferencia (Figura 51 y Figura 52) [74, 75, 76].

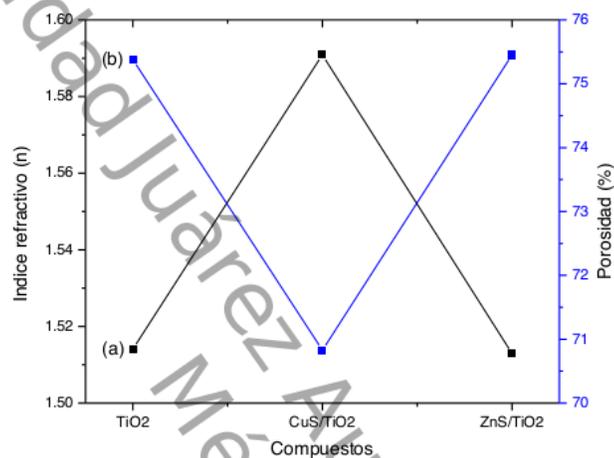


Figura 51 Variación del índice refractivo (a) y la porosidad (b) de las películas en base a TiO₂

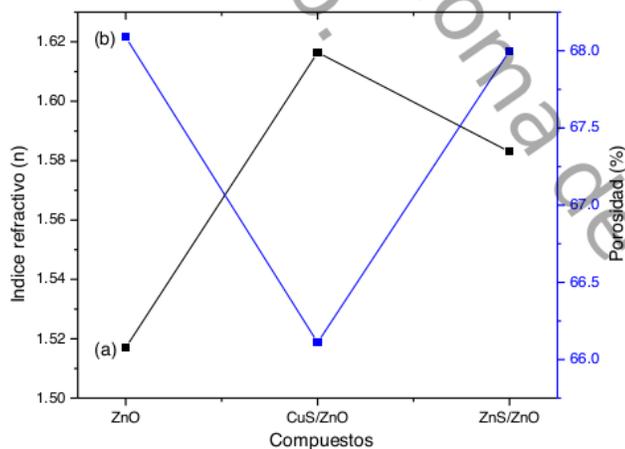


Figura 52 Variación del índice refractivo (a) y la porosidad (b) de las películas en base a ZnO.

4.5 Caracterización por microscopia de fuerza atómica (AFM).

La morfología tridimensional de las películas en base a TiO_2 , se obtuvieron a través de un Microscopio de Fuerza Atómica XE7 Park system, el cual se operó con un voltaje de punta de 0 V, en un entorno de medición de aire y en una área de $25 \mu\text{m}^2$, que representa una porción significativa de la superficie. Esto hace que las mediciones sean más confiables que las estimaciones aproximadas que se pueden realizar con el microscopio electrónico de barrido. Se observó que las películas de TiO_2 muestran una morfología homogénea con una rugosidad de 1.507 nm, para el ZnS/TiO_2 2.262 nm y para el CuS/TiO_2 30nm, La rugosidad de la superficie, como componente de la textura, proporciona información sobre la calidad de la superficie, por lo que la disminución de la rugosidad conduce a una buena homogeneidad de las películas, indicando una buena interacción con las partículas de TiO_2 , sin embargo el aumento de la rugosidad se atribuye a la nucleación de las partículas. De igual forma existe una correlación con el índice de refracción y la rugosidad. Es bien sabido que una menor rugosidad permite un mejor acoplamiento óptico entre la luz y la muestra a través de un fenómeno de difracción (Figura 53). Esto tiene el efecto de reducir el coeficiente de reflexión en la interfaz de la muestra y, por lo tanto, disminuir el índice de refracción (Figura 54) [77, 78].

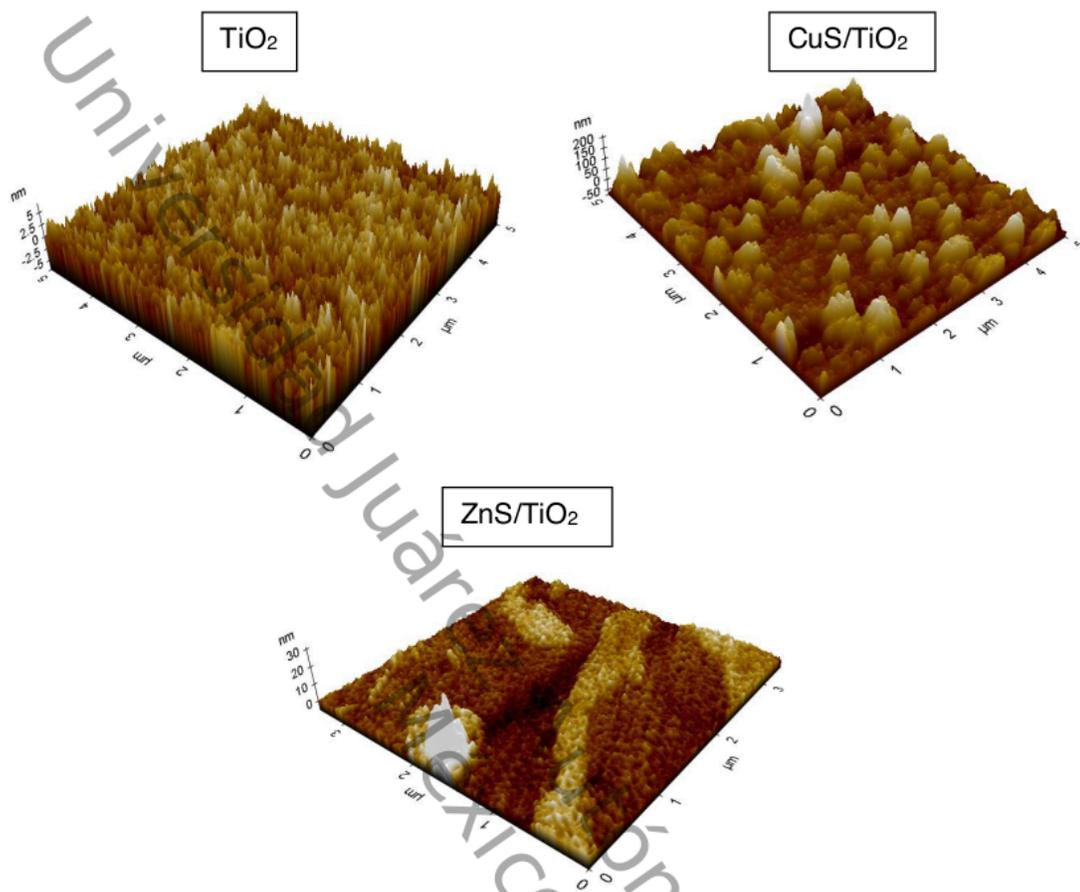


Figura 53 Imágenes en 3D del AFM para las películas en base a TiO₂

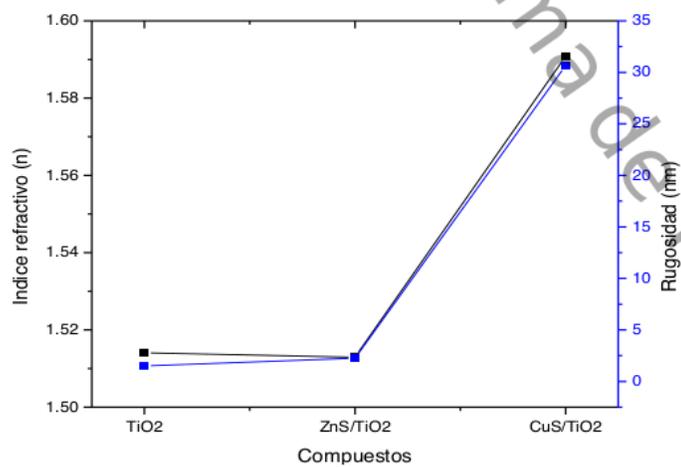


Figura 54 Comportamiento del índice refractivo y la rugosidad de las películas a base de TiO₂

Las películas en base a ZnO, principalmente la muestra con CuS muestra mayor rugosidad de 19.15 nm posiblemente a la nucleación y como resultado, la rugosidad de la muestra aumenta, mientras que para el ZnO demuestran una estructura granular uniformemente distribuida. Esto indica que la capa de ZnO contribuye a reducir la rugosidad de la superficie y para el ZnS/ZnO con una rugosidad de 3.27 nm mostrando homogeneidad en su topografía. Además, también se ve crecimiento de grano similar tipo agujas en la superficie de las películas (Figura 55). Estas topografías de superficie poseen una gran área de superficie expuesta, mejorando la eficiencia de los dispositivos ópticos lo que puede generar portadores de carga. En la Figura 56 se muestra el comportamiento de la rugosidad y del índice de refracción, el cual nos dice que a mayor rugosidad, más estará presente el fenómeno de refracción [79, 80, 81, 82].

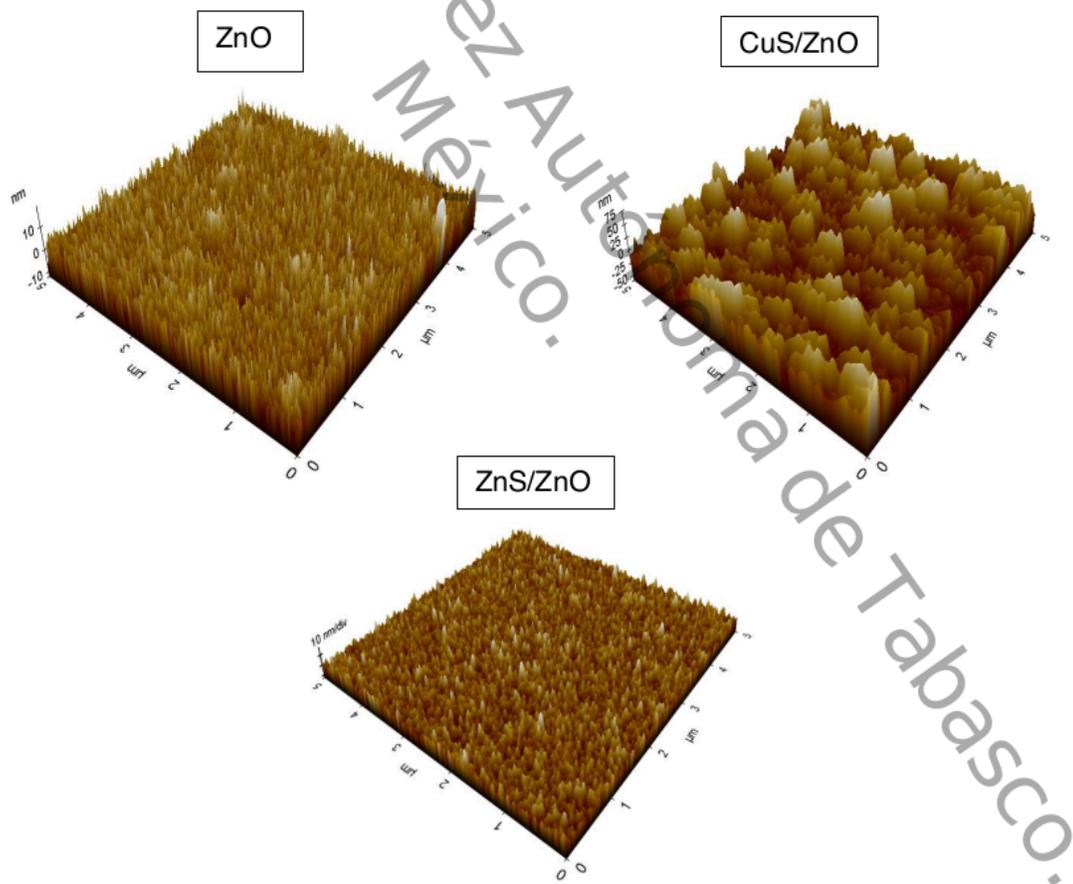


Figura 55 Imágenes en 3D del AFM para las películas en base a ZnO

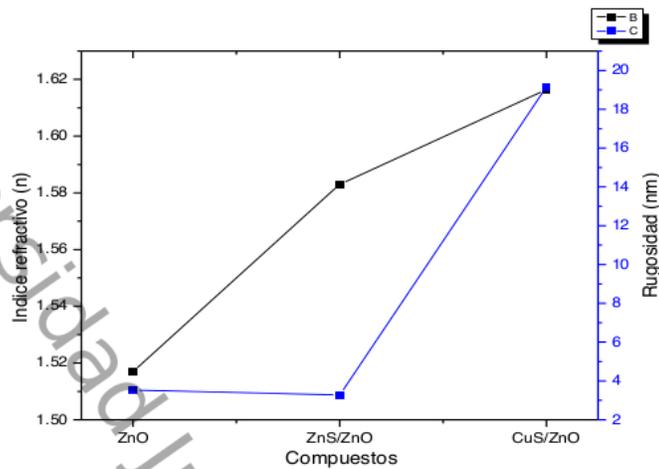


Figura 56 Comportamiento del índice refractivo y la rugosidad de las películas a base de ZnO

4.6 Evaluación Fotoelectroquímica

La Figura 57 compara la respuesta a la luz para conducir electricidad de las películas de en base a TiO_2 . La débil señal de fotocorriente del TiO_2 se debe a su banda prohibida y la fácil recombinación de los electrones, siendo la película de CuS/TiO_2 con mayor conducción eléctrica en presencia de luz, la intensidad de la fotocorriente se mejoró debido a la combinación de bandas de estos dos materiales que mejoraron efectivamente la separación de carga fotoinducida [83]. La separación de cargas en el CuS/TiO_2 se da cuando los fotoelectrones generados en el CuS tienden a migrar hacia la banda de conducción inferior del TiO_2 , mientras que los huecos fotogenerados sobre TiO_2 se mueven a la banda de valencia superior de CuS teniendo una mejora de la fotocorriente atribuida también a la recolección de luz visible debido a la brecha de banda estrecha de las nanopartículas de CuS y TiO_2 [84, 85].

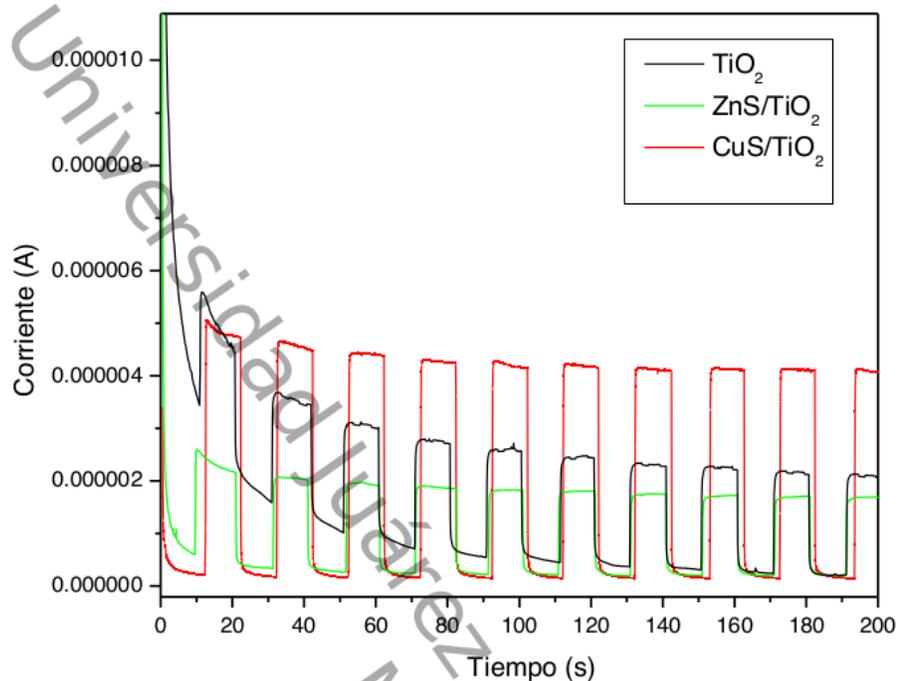


Figura 57. Respuesta fotoeléctrica de las películas en base a TiO_2 bajo irradiación con luz visible.

La Figura 58 compara la respuesta a la luz para conducir electricidad de las películas en base a ZnO , siendo la película CuS/ZnO con mayor conducción eléctrica en presencia de luz, esto se debe a la disminución de la porosidad en las películas, también puede deberse a la disminución de la resistividad debido a la incorporación CuS en las películas de ZnO , el cual conduce a una mayor recolección de corriente en los electrodos. Lo que indica que las nanopartículas de CuS moderadas ayudan a mejorar la separación de los pares de electrones y huecos fotoinducidos [86]. La vacancia de oxígeno en la superficie del material puede ayudar a capturar los h^+ para aumentar la separación de electrones/huecos, obteniendo una gran corriente fotoeléctrica transportadas en las películas en presencia de luz [87]

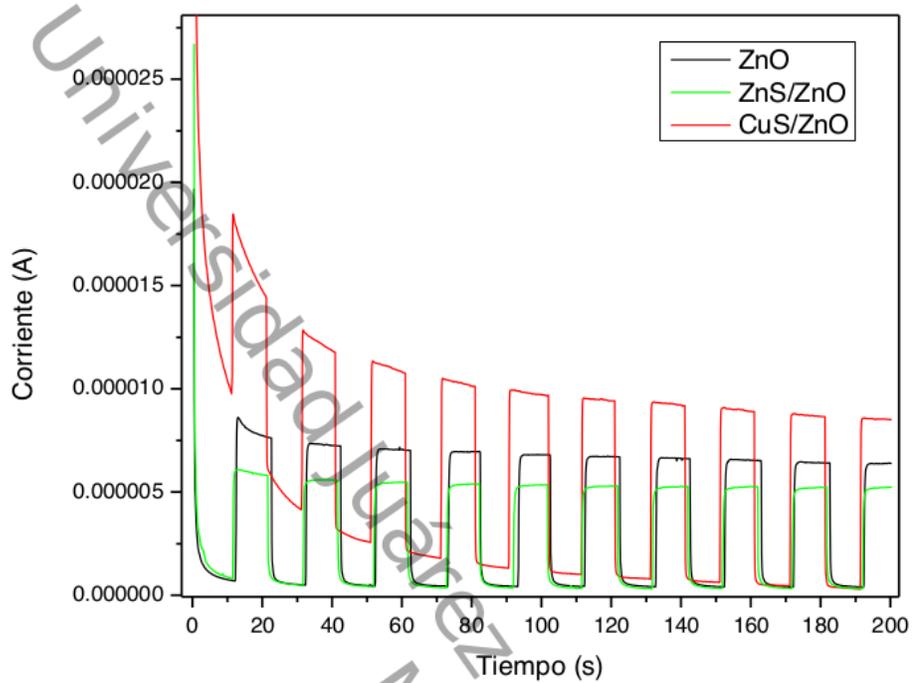


Figura 58. Respuesta fotoeléctrica de las películas en base a ZnO bajo irradiación con luz visible.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

- Se han sintetizado películas delgadas de TiO_2 y ZnO por el método de sol-gel donde se obtiene la fase anatasa y wurzita respectivamente
- Mediante la técnica de depósito dip-coating se obtienen películas densas y lisas con rugosidad promedio de 2.5nm (excepto para las muestras con CuS), a una velocidad de introducción/retiro de sustrato a la solución sol de 1 mm/s
- Se logró acoplar los sulfuros metálicos (CuS , ZnS) a los óxidos metálicos por la técnica de evaporación térmica. Obteniendo los composites CuS/TiO_2 , ZnS/TiO_2 , CuS/ZnO y ZnS/ZnO .
- Las brechas de energías de las muestras en base a ZnO y TiO_2 muestran una disminución debido al cambio en los tamaños de los cristales, así como el rango de absorción de estas.
- Ocurre una disminución de tamaño del cristal para el compuesto ZnS/TiO_2 y se atribuye a que durante el proceso de calentamiento en el depósito del ZnS pueda oxidarse el Zn en la superficie del TiO_2 el cual no puede ser detectado debido a la muy baja presencia en el material, sustituyendo fácilmente los iones de Zn^{2+} al ion Ti^{4+} en la red cristalina del TiO_2 . Así como presenta un pequeño desplazamiento de las posiciones de los picos correspondientes a los cuatro modos activos en raman, lo que sugiere que no es la simple mezcla sino la interacción química entre el ZnS y el TiO_2 que existe en el compuesto, lo que conduce a una disminución de la simetría de las moléculas de TiO_2 .
- Las muestras con CuS muestran mayor rugosidad posiblemente a la nucleación, teniendo para estas un mayor fenómeno de refracción [88].
- Los estudios de Difracción de rayos X y Espectroscopía Raman muestran que el CuS/TiO_2 presenta una mejor cristalinidad con respecto a los demás composites. El CuS/TiO_2 y el ZnS/TiO_2 tienen mejores propiedades ópticas al ampliar su rango de absorción en la región de luz visible, debido a la adición de nuevos niveles de energía en el TiO_2 , transmitiendo de un 20 a 50 % y 65 a 60 % respectivamente. Sin embargo el compuesto ZnS/TiO_2 muestra una topografía con menor rugosidad (2.262 nm) con respecto al CuS/TiO_2

(30 nm). Dando al de menor rugosidad un mejor acoplamiento óptico, reduciendo el coeficiente de reflexión en la interfaz de la muestra y, por lo tanto, disminuye el índice de refracción.

- La respuesta a la luz para conducir electricidad de los compositos acoplados con CuS son mayor que los acoplados con los ZnO debido a la disminución de la porosidad en los materiales.
- Se recomienda seguir con esta investigación incorporando nanotubos de carbono para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de estos compósitos, ya que los nanotubos de carbono tienen buena conducción electrónica y puede impulsar el flujo de electrones.

Referencias Bibliográficas

- [1] REN21, «- Global Status Report.,» *Renewables*, 2017.
- [2] S. Mohanty, «Forecasting of solar energy with application for a growing economy like India: Survey and implication,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, pp. 539-553, 2017.
- [3] S. K. Agmar Ferreira, «Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, n° 181–191, p. 11, 2018.
- [4] V. S. Priscila Gonçalves, «Photovoltaic solar energy: Conceptual framework,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, n° 590–601, p. 12, 2017.
- [5] M. Y. N. Roslana, «Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 92, n° 171–186, p. 16, 2018.
- [6] X. S. Y. Sai, « Preparation of flower-like CuS by solvothermal method for photocatalytic UV protection and EMI shielding applications.,» *Applied Surface Science*, vol. 385, n° 162-170, p. 9, 2016.
- [7] Q. Chen, «Synthesis of Au–CuS–TiO₂ nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline.,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 302, n° 377-387, p. 10, 2016.
- [8] S. Ç. Burak Ünlü, «The effects of metal doped TiO₂ and dithizone-metal complexes on DSSCs performance,» *Solar Energy*, vol. 166, n° 441-449, 2018.
- [9] Z. C. y. C. Q., «Effect of ZnS interfacial passivation layer to CdS quantum dot-sensitized ZnO Nanorods.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 16, n° 1572-, 2016.

- [10] «Preparation of ZnO/ZnS thin films for enhancing the photoelectrochemical performance of ZnO,» *Vacuum*, p. 22, 2017.
- [11] O. F. y. U. U, «Influences of annealing temperature and thickness on ZnS buffer layers for inverted hybrid solar cells,» *Synthetic Metals.*, vol. 220, n° 1-7, p. 7, 2016.
- [12] P. V. PAVPLOV, Física del estado solido, Moscú: Mir, 1985.
- [13] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana, 2006.
- [14] J. Newell, ciencia de materiales, México D.F.: Alfaomega, 2010.
- [15] P. Atkins, MOLECULAR QUANTUM MECHANICS, New York: Oxford, 2005.
- [16] R. Chang, Química, Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana, 2013.
- [17] C. B. Marien, «TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, pp. 1-6, 2016.
- [18] A. J. Haider, «Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles,» *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 332-345, 2017.
- [19] Y. Wang, «Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material,» *Journal of Enviromental Science*, vol. 26, pp. 2139-2177, 2014.
- [20] N. Rahimi, «Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications,» *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 44, pp. 86-105, 2016.
- [21] S. Mital, «A review of TiO₂ nanoparticles,» *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, pp. 1639-1657, 2011.

- [22] H. M. y. U. Ozgur, Zinc Oxide, Germany: WILEY-VCH, 2009.
- [23] L. F. Y. K. Tao, «Synthesis and optical properties of CuS nanoplate-based architectures by a solvothermal method. 255.2009;5:6285-6289.,» *Applied surface science*, vol. 255, n° 6285-6289, p. 5, 2009.
- [24] W. C. S. B. K. Keitaro Tezuka, «Synthesis of covellite (CuS) from the elements,» *Solid State Sciences*, vol. 9, n° 95-99, p. 5, 2017.
- [25] S. L. L. B., «TEM characterization and cathodoluminescence study of mixed-phase ZnS nanostructures,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 97, n° 8-12, p. 5, 2018.
- [26] M. Aparicio, Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, New York: Springer, 2012.
- [27] J. Siecker, «A review of solar photovoltaic systems cooling technologies,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 192-203, 2017.
- [28] J. Maçaira, «Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 334-349, 2013.
- [29] J. Gong, «Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, pp. 234-246, 2017.
- [30] S. Park, «Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 114, pp. 1-22, 2017.
- [31] W. D. y. B. G., «Sol-gel coatings on metals for corrosion protection,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, n° 327-338., 2009.

- [32] C. C. y. A. Contescu, «Methods for Preparation of Catalytic Material,» *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 477-510, 1995.
- [33] C. J. B. y. A. Hurd, «Fundamentals of sol-gel dip-coating,» *HAL*, vol. 7, n° 1231-1242, p. 12, 1994.
- [34] P. M. y. J. Desai, «Modified chemical deposition and physic-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films.,» *Applied Surface Science*, vol. 202, n° 47-56, p. 10, 2002.
- [35] A. M. J. M., *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización.*, España: CSIC, 1993.
- [36] J. C. a. P. Curie, «Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces,» *Bulletin de la Societe Mineralogique*, vol. 3, pp. 90-93, 1880.
- [37] B. D. Cullity, *Elementos de difracción de rayos X*, Massachusetts: Addison, 1956.
- [38] V. S. V. e. al, «X-Ray Diffraction Analysis of Nano Crystalline Ceramic PbBaTiO₃,» *Crystal Structure Theory and Applications*, vol. 3, n° 57-65, p. 9, 2014.
- [39] F. Agulló-Rueda, «Raman Microscopy Lab,» Materials Science Institute of Madrid (ICMM-CSIC), 2011. [En línea]. Available: <http://www.icmm.csic.es/mraman/index.html>. [Último acceso: 25 10 2017].
- [40] G. A. Michelle Brusator, «Intraoperative Raman Spectroscopy,» *Neurosurgery Clinics of North America*, vol. 28, n° 633-652, p. 19, 2017.
- [41] A. Technologies, *Fundamentals of modern Uv-visible spectroscopy*, Germany: Primer, 2000.

- [42] A. Naik, «Fundamento del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil,» *COLABORACIONES*, pp. 39-49.
- [43] B. L. Guoqiang Han, «Optimal sampling and reconstruction of undersampled atomic force microscope images using compressive sensing,» *Ultramicroscopy*, p. 85–94, 2018.
- [44] J. C. Alfonso Moreno, «Revisión de diferentes técnicas de metrología óptica Revision of different optical metrology techniques,» *ÓPTICA PURA Y APLICADA*, vol. 3, n° 14, pp. 267-280, 2007.
- [45] J. H. Ballesteros, «FOTORRESPUESTA DE PELÍCULAS DELGADAS DE YBa₂Cu₃O_{7-x} DOPADAS CON PLATA,» *REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA*, vol. 33, n° 2, pp. 254-258, 2001.
- [46] K. A. Rubinson, *Análisis Instrumental*, Madrid, España: Prentice Hall, 2001.
- [47] D. A. Skoog, *Principios de Análisis instrumental*, Madrid, España: McGraw-Hill, 2001.
- [48] E. H. e. al., «Thickness effect on the optical properties of TiO₂-anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study,» *International journal of hydrogen energy xxx*, n° 1-14, p. 14, 2017.
- [49] M. Duta, «Nb-doped TiO₂ sol–gel films for CO sensing applications,» *Materials Science in Semiconductor Processing 42 (2016)*, vol. 42, n° 397–404, p. 8, 2016.
- [50] X. Y. e. al., «Nanoscale ZnS/TiO₂ composites: Preparation, characterization, and visible-light photocatalytic activity.,» *Materials Characterization*, vol. 57, n° 333-341, p. 8, 2016.

- [51] L. QIAO, «Characterization and photoelectrochemical performance of Zn-doped TiO₂ films by sol-gel method,» *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, n° 2109-2116, 2016.
- [52] T. Thi, «Effect of zinc doping on the bandgap and photoluminescence of Zn²⁺,» *Physics of Condensed Matter*, vol. 532, p. 13, 2018.
- [53] R. F. W. R., «The Optical Properties and Photo catalytic Activity of ZnS-TiO₂/Graphite Under Ultra Violet and Visible Light Radiation.,» *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 10, n° 294-303, p. 9, 2015.
- [54] V.-N. G. e. al., «Optical and Electrical Properties of (002)-Oriented ZnO Films Prepared on Amorphous Substrates by Sol-Gel Spin-Coating,» *Materials Research*, vol. 19, n° 113-117, p. 4, 2016.
- [55] H. W. Cho, «Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO₂ film,» *Applied Surface Science*, vol. 440, n° 125–132, p. 8, 2018.
- [56] T. T. Loan, «Effect of Cr³⁺ concentration on structural and optical properties of TiO₂: Cr³⁺ anatase and rutile phases.,» *Optical Materials*, vol. 69, n° 30-37, p. 7, 2017.
- [57] A. G. e. al., «Combination of surface- and interference-enhanced Raman scattering by CuS nanocrystals on nanopatterned Au structures,» *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 749-754, p. 5, 2015.
- [58] Y. Xiaodan, «Nanoscale ZnS/TiO₂ composites: Preparation, characterization, and visible-light photocatalytic activity,» *Materials Characterization* 57 (2006) 333–, vol. 57, n° 333-341, p. 8, 2006.

- [59] G. F. A. B. M., «Nano ZnO thin films synthesis by sol–gel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications,» *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 82, n° 269–279, p. 10, 2017.
- [60] A. Mondal, «Raman spectroscopic analysis on Li, N and (Li,N) implanted ZnO,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 80, n° 111-117, p. 6, 2018.
- [61] A. Jaramillo, «Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy,» *Ceramics International*, vol. 43, pp. 11838-11847, 2017.
- [62] K. J. e. al., «Raman spectroscopy of ZnS nanostructures,» *Raman spectroscopy*, 2011.
- [63] N. Mathews, «TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties,» *Solar Energy*, vol. 83, n° 9, p. 1499–1508, 2009.
- [64] Y. L. Xiaolong Zhang, «Improved performance of CdSe/CdS co-sensitized solar cells adopting efficient CuS counter electrode modified by PbS film using SILAR method,» *Optics Communications*, vol. 412, n° 186–190, 2018.
- [65] D. P. S. Srinivasa Rao, «A strategy to enhance the efficiency of dye-sensitized solar cells by the highly efficient TiO₂/ZnS photoanode,» *Dalton Trans*, n° 44-55, p. 9, 2015.
- [66] Z. T. B. Mohammad Bagher Askari, «Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite,» *Optik*, vol. 149, n° 447–454, 2017.

- [67] J. D. Ligu Gao, «Cysteine-assisted synthesis of CuS-TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity,» *Ceramics International* 43 (2017) , vol. 43, n° 9559–9563, p. 4, 2017.
- [68] J. H. K. G. Zhifeng Liu, «Fabrication of ZnO/CuS core/shell nanoarrays for inorganic–organic heterojunction solar cells,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 141, n° 804-809, p. 5, 2013.
- [69] R. S. Mohd Mubashshir, «Structural, optical and photoconductivity study of ZnO nanoparticles synthesized by annealing of ZnS nanoparticles,» *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.
- [70] N. Ravindra, «Energy gap–refractive index relations in semiconductors – An overview,» *Infrared Physics & Technology* , vol. 50, n° 21–29, p. 9, 2007.
- [71] C. Delong Li, «Fabrication and characterization of electrospun TiO₂/CuS micro–nano-scaled composite fibers,» *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, n° 59-63, p. 4, 2012.
- [72] X. G. Y. Z. Y. Q. Linmeng Wang, «Preparation of ZnO/ZnS thin films for enhancing the photoelectrochemical performance of ZnO,» *vacuum*, vol. 11, 2017.
- [73] R. S. Mohd Mubashshir Hasan, «Structural, optical and photoconductivity study of ZnO nanoparticles synthesized by annealing of ZnS nanoparticles,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 8, 2016.
- [74] V. B. F. Mesa, «Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu₃BiS₃ a través del método de Wolfe,» *Universitas Scientiarum*, vol. 19, n° 123-131, p. 8, 2014.
- [75] O. S. R. Caruso, «densificación de los recubrimientos de zirconia obtenidos por la ruta sol-gel,» *información tecnológica*, vol. 6, 1995.

- [76] P. G. J. C. N. Rivindra, «Energy gap-refractive index relation in semiconductors - An overview,» *Infrared physics and technology*, vol. 50, n° 21-29, p. 8, 2017.
- [77] S. I. S. M.I. Khan, «Annealing effect on the structural, morphological and electrical properties of TiO₂/ZnO bilayer thin films,» *Results in Physics*, vol. 8, n° 249–252, p. 4, 2018.
- [78] K. M. A. E. H. A. El Hamidia, «Refractive index controlled by film morphology and free carrier density in undoped ZnO through sol-pH variation,» *Optik*, vol. 158, n° 1139-1146, p. 8, 2018.
- [79] H. R. H. L. Yan Tang, «Low-temperature solution processed flexible silver nanowires/ZnO composite electrode with enhanced performance and stability,» *Journal of Alloys and Compounds*, n° 659-665, p. 6, 2018.
- [80] B. K. S. Bikash Sarma, «Role of residual stress and texture of ZnO nanocrystals on electro-optical properties of ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductors,» *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.
- [81] B. H. Yidong Zhang, «Tribological performance of CuS–ZnO nanocomposite film: The effect of CuS doping,» *Tribology International*, vol. 58, n° 7-11, p. 4, 2013.
- [82] H. J. J. H. K. Adem Sreedhara, «Novel composite ZnO/TiO₂ thin film photoanodes for enhanced visible-light-driven photoelectrochemical water splitting activity,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 84, n° 92–98, p. 6, 2017.
- [83] Y. Q. Zhijun Li, «Enhanced visible-light activities for PEC water reduction of CuO nanoplates by coupling with anatase TiO₂ and mechanism,» *Applied Surface Science* 351 (2015), vol. 351, n° 681–685, p. 5, 2015.

- [84] Y. C. X. L. Yunfei Tang, «A photoelectrochemical aptasensor constructed with core-shell CuS-TiO₂ heterostructure for detection of microcystin-LR,» *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 117, n° 224-231, p. 25, 2018.
- [85] M. Y. Jimin D, «Enhanced charge separation of CuS and CdS quantum-dot-cosensitized porous TiO₂-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting,» *Ceramics International*, vol. 44, n° 3099–3106, p. 8, 2018.
- [86] Q. Z. Z. M. Z. J. Y. Jianguo Lv, «Enhanced photocurrent and photocatalytic properties of porous ZnO thin film by Ag nanoparticles,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, p. 36, 2017.
- [87] C. L. Yi Lu, «Fabrication and characterization of ZnO nanowires array electrodes with high photocurrent densities: Effects of the seed layer calcination time,» *Materials Chemistry and Physics*, p. 32, 2016.
- [88] V. J. B. Ali Eftekhari, «Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting,» *international journal of hydrogen energy*, n° 1-32, p. 32, 2017.

Síntesis de Sulfuros Metálicos soportado sobre Óxidos Metálicos (TiO₂, ZnO) para aplicaciones en Celdas Solares

INFORME DE ORIGINALIDAD

0%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1

www.coursehero.com

Internet

11 palabras — < 1%

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 5 PALABRAS