

UNIVERSIDAD DE SONORA  
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



”SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SILICIO PARA  
LA FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EN  
CELDA SOLARES”

TESIS PRESENTADA POR M.N. HIRAM JESÚS HIGUERA VALENZUELA  
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN NANOTECNOLOGÍA

DIRECTOR DE TESIS: DR. DAINET BERMAN MENDOZA  
CODIRECTOR DE TESIS: DR. RODRIGO ARTURO ROSAS BURGOS

Hermosillo, Sonora Marzo 2019

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## VOTOS APROBATORIOS

**DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS**  
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado: "**Síntesis De Nanopartículas de Silicio Para La Fabricación De Recubrimientos En Celdas Solares**", presentada por:

**HIRAM JESÚS HIGUERA VALENZUELA**

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Doctor en Nanotecnología:



---

DR. DAINET BERMAN MENDOZA



---

DR. RODRIGO ARTURO ROSAS BURGOS



---

DR. RAMÓN OCHOA LANDÍN



---

DR. RICARDO RODRÍGUEZ MIJANGOS



---

DR. ARTURO AYÓN BALLESTEROS  
(EXTERNO)

---

# Agradecimientos

- **Dr. Dainet Berman Mendoza** por ser un excelente director de tesis, por todas las enseñanzas, consejos brindados y sobre todo por ser un gran amigo.
- **Dr. Rodrigo Arturo Rosas Burgos** por su apoyo y buenos consejos a través de este camino.
- **Dr. Ramón Ochoa Landín, Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos y al Dr. Arturo Ayón Ballesteros** por sus observaciones y recomendaciones realizadas a lo largo de este trayecto.
- **Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos** por darme la oportunidad de ser parte de este programa de posgrado y todo el apoyo.
- **Dr. Antonio Ramos Carrasco y al Dr. Frank Romo García** por sus consejos, amistad y toda la ayuda a lo largo de estos años.
- **M.C. Omar Emmanuel Paredes Gallardo y M.C. José Antonio Gallardo Cubedo** y a todas las personas que están o estuvieron involucradas en el proyecto **nanoFAB**.
- A todos mis compañeros del **Posgrado en Nanotecnología**, ya que cada uno de ellos aportaron algo para la culminación de este proyecto.
- **Q.A. Denisse Paola Pazos Fimbres** por aguantarme todos estos años y ser tan eficiente en su trabajo.
- **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo económico durante este trayecto, de igual modo a los proyectos **Ciencia Básica No. 242508** y **FORDECyT No. 272894** por el soporte económico para culminar esta investigación de manera satisfactoria.
- **Laboratorio Nacional de Nanofabricación (nanoFAB)** por la facilitación de sus instalaciones y equipo de caracterización.

- **Proyecto P03 del CEMIE-Sol** por sus apoyos económicos para la asistencia a congresos y estancias de investigación.
- **Universidad de Sonora (UNISON)** por darme la oportunidad de realizarme como profesionista e investigador.

---

# Dedicatoria

A las personas mas importantes en mi vida a mi padre Jorge, mi madre Cande, mi hermano Jorge, mi hermana Jimena y a mi novia Ana.

Por estar siempre a mi lado apoyándome y creer en mi.

**Hiram J. Higuera Valenzuela**

---

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>2</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>4</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>13</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	13
1.2. Hipótesis . . . . .	15
1.3. Justificación . . . . .	15
1.4. Objetivos . . . . .	15
1.4.1. Objetivo general . . . . .	15
1.4.2. Objetivos específicos . . . . .	15
1.5. Contenido de la tesis . . . . .	16
<b>2. Estado del Arte</b>	<b>17</b>
2.1. Nanopartículas de Silicio . . . . .	17
2.1.1. Rutas Físicas . . . . .	18
2.1.2. Rutas Químicas . . . . .	18
2.2. Puntos Cuánticos . . . . .	19
2.3. Fenómenos Ópticos en Semiconductores . . . . .	20
2.4. Luminiscencia . . . . .	21
2.4.1. Tipos de Luminiscencia . . . . .	22
2.5. Nanopartículas de Silicio embebidas en ZnO . . . . .	23
2.6. Teoría de Celdas Solares . . . . .	23
2.6.1. El Efecto Fotovoltaico . . . . .	23
2.6.2. Estructura . . . . .	23
2.6.3. Corriente Generada por Luz . . . . .	24
<b>3. Caracterización</b>	<b>25</b>
3.1. Dispersión Dinámica de Luz (DLS) . . . . .	25

3.2.	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) . . . . .	26
3.3.	Espectroscopía de Fotoluminiscencia (FL) . . . . .	28
3.4.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) . . . . .	29
3.5.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	30
3.6.	Catodoluminiscencia (CL) . . . . .	31
3.7.	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	32
3.8.	Celdas Solares . . . . .	33
<b>4.</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>36</b>
4.1.	Materiales . . . . .	36
4.2.	Método . . . . .	37
4.2.1.	Síntesis de Nanopartículas de Silicio (NPs Si) . . . . .	37
4.2.2.	Síntesis Óxido de Zinc por el método de sol-gel (ZnO) . . . . .	38
4.2.3.	Depósito de Películas de ZnO con Nanopartículas de Silicio embebidas (SiQDs-ZnO) . . . . .	38
<b>5.</b>	<b>Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>40</b>
5.1.	Caracterización de Nanopartículas de Silicio . . . . .	40
5.1.1.	Distribución de tamaño de Nanopartículas de Silicio . . . . .	40
5.1.2.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) . . . . .	42
5.1.3.	Espectroscopía UV-Visible . . . . .	43
5.1.4.	Estimación de Ancho de Banda Prohibida utilizando el Método de Tauc . . . . .	44
5.1.5.	Espectroscopía de Fotoluminiscencia . . . . .	48
5.1.6.	Caracterización Eléctrica de Celdas Solares con recubrimiento de Nanopartículas de Silicio . . . . .	49
5.2.	Nanopartículas de Silicio embebidas en Óxido de Zinc (SiQDs-ZnO) . . . . .	54
5.2.1.	Espectroscopía UV-Visible . . . . .	54
5.2.2.	Estimación de Ancho de Banda Prohibida utilizando el Método de Tauc . . . . .	54
5.2.3.	Concentración de Portadores de Carga . . . . .	56
5.2.4.	Espectroscopía de Fotoluminiscencia . . . . .	57
5.2.5.	Coordenadas cromáticas CIE1931 y análisis de pureza de color Fotoluminiscencia . . . . .	58
5.2.6.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	60
5.2.7.	Catodoluminiscencia (CL) . . . . .	61
5.2.8.	Coordenadas cromáticas CIE1931 y análisis de pureza de color Catodoluminiscencia . . . . .	62
5.2.9.	Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) . . . . .	64

---

5.2.10. Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	65
5.2.11. Caracterización Eléctrica de Celdas Solares con recubrimiento de ZnO y SiQDs-ZnO . . . . .	65
<b>6. Conclusiones</b>	<b>70</b>
<b>7. Apéndices</b>	<b>71</b>
7.1. Publicaciones . . . . .	72
7.2. Patente . . . . .	76
7.3. Participación en Congresos . . . . .	77
7.4. Cálculos de Eficiencia de Celdas Solares . . . . .	78
<b>Bibliografía</b>	<b>82</b>

---

# Índice de figuras

2.1.	Diagrama esquemático de la estructura de niveles de energía de puntos cuánticos (izquierda) y semiconductores en bulto (derecha). . . . .	19
2.2.	Radio de un estado excitado producido por la absorción de luz en una partícula semiconductor (izquierda) y la variación de la energía respecto al radio de la partícula (derecha). . . . .	20
2.3.	Diferentes tipos de anchos de banda prohibidos, a) semiconductores directos y b) semiconductores indirectos. . . . .	21
2.4.	Estructura básica de una celda solar. . . . .	24
3.1.	Esquema de un sistema de dispersión dinámica de luz convencional. . . . .	26
3.2.	Dispersión dinámica de luz hipotética de dos muestras: partículas pequeñas parte superior y partículas grandes en la parte inferior. . . . .	26
3.3.	Espectro electromagnético. . . . .	27
3.4.	Esquema de un espectrofotómetro uv-vis convencional. . . . .	28
3.5.	Esquema de un espectrofotómetro de fotoluminiscencia convencional. . . . .	29
3.6.	Esquema de un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X. . . . .	30
3.7.	Esquema básico del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. . . . .	31
3.8.	Diagrama esquemático de cátodoluminiscencia. . . . .	32
3.9.	Diagrama esquemático de un difractor. . . . .	33
3.10.	Circuito equivalente idealizado de una celda solar. . . . .	34
3.11.	Curva I-V típica de una celda solar. . . . .	35
4.1.	Diagrama esquemático del proceso de síntesis de las nanopartículas de Silicio. . . . .	37
4.2.	Diagrama esquemático del proceso de síntesis de ZnO. . . . .	38
4.3.	Diagrama esquemático del proceso de depósito en obleas de Silicio de SiQDs-ZnO. . . . .	39
5.1.	Distribución de tamaños de nanopartículas de Silicio con diferentes concentraciones de SA. . . . .	41

5.2. Distribución de tamaños de nanopartículas de Silicio con diferentes volúmenes de APTES. . . . .	41
5.3. Distribución de tamaños de nanopartículas de Silicio con diferentes tiempos de reacción. . . . .	41
5.4. Muestras con nanopartículas Silicio de diferente tamaño bajo luz UV. . . . .	42
5.5. Imagen AFM en 2D de NPs Si 0.1 M. . . . .	43
5.6. Imagen AFM en 3D de NPs Si 0.1 M. . . . .	43
5.7. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 0.1 M de SA. . . . .	45
5.8. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 0.2 M de SA. . . . .	45
5.9. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 0.3 M de SA. . . . .	45
5.10. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 1.50 mL de APTES. . . . .	46
5.11. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 1.75 mL de APTES. . . . .	46
5.12. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 2.00 mL de APTES. . . . .	46
5.13. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si con 40 minutos de reacción. . . . .	47
5.14. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si con 50 minutos de reacción. . . . .	47
5.15. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si con 60 minutos de reacción. . . . .	47
5.16. Espectro fotoluminiscente de nanopartículas de Silicio con diferentes concentraciones de SA . . . . .	48
5.17. Espectro fotoluminiscente de nanopartículas de Silicio con diferentes volúmenes de APTES. . . . .	48
5.18. Espectro fotoluminiscente de nanopartículas de Silicio con diferentes tiempos de reacción. . . . .	49
5.19. Diagrama esquemático del proceso de depósito de las nanopartículas de Silicio sobre celdas solares fabricadas. . . . .	50
5.20. Curvas IV de celdas solares antes (línea continua) y después de las NPs de Si 2.0 mL de APTES (línea punteada). . . . .	51

5.21. Curvas IV de celdas solares antes (línea continua) y después de las NPs de Si 0.1 M de AS (línea punteada). . . . .	51
5.22. Curvas IV de celdas solares antes (línea continua) y después de las NPs de Si con 40 minutos de reacción (línea punteada). . . . .	52
5.23. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de ZnO. . . . .	55
5.24. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de SiQDs-ZnO 3%. . . . .	55
5.25. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de SiQDs-ZnO 6%. . . . .	55
5.26. Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de SiQDs-ZnO 9%. . . . .	56
5.27. Ancho de banda prohibida vs porcentaje de Silicio vs concentración de portadores de carga. . . . .	57
5.28. Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de ZnO. . .	59
5.29. Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 3%. . . . .	59
5.30. Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 6%. . . . .	59
5.31. Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 9%. . . . .	60
5.32. Microscopía SEM de depósitos de ZnO y SiQDs-ZnO 3% . . . . .	61
5.33. Microscopía SEM de depósitos de SiQDs-ZnO 6% y SiQDs-ZnO 9% . . . . .	61
5.34. Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de ZnO. .	62
5.35. Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 3%. . . . .	63
5.36. Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 6%. . . . .	63
5.37. Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 9%. . . . .	63
5.38. Espectros de foto emisión Si2p de las películas de ZnO y SiQDs-ZnO. . . . .	64
5.39. Patrones XRD de la películas ZnO y SiQDs-ZnO. . . . .	65
5.40. Diagrama esquemático del proceso de depósito de las nanopartículas de Silicio sobre celdas solares comerciales. . . . .	66
5.41. Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de ZnO. . . . .	67
5.42. Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de SiQDs-ZnO 3%. .	67

---

5.43. Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de SiQDs-ZnO 6 %.	68
5.44. Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de SiQDs-ZnO 9 %.	68
7.1. Enhancing the power conversion efficiency of solar cells employing down-shifting silicon quantum dots. . . . .	72
7.2. Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots.	73
7.3. Novel two-stage method for the synthesis of silicon quantum dots embedded on ZnO matrix. . . . .	74
7.4. Optoelectronic attenuation behavior of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition. . . . .	75
7.5. Compositions for UV sequestration and methods of use. . . . .	76
7.6. Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de ZnO. . . . .	78
7.7. Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de SiQDs-ZnO 3%. . . . .	79
7.8. Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de SiQDs-ZnO 6%. . . . .	80
7.9. Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de SiQDs-ZnO 9%. . . . .	81

---

# Índice de tablas

4.1. Lote de Nanopartículas de Silicio. . . . .	37
5.1. Promedio y Desviación Estándar de tamaños de las nanopartículas de Silicio.	42
5.2. Parámetros del desempeño de las celdas solares de Silicio antes y después del uso de las NPs Si. . . . .	53
5.3. Porcentaje de NPs de Si en películas de ZnO vs Ancho de Banda Prohibida.	56
5.4. Porcentaje de Silicio en las películas de ZnO vs Concentración de portadores de carga. . . . .	57
5.5. Comparación de las coordenadas cromáticas CIE calculadas de los espectros de fotoluminiscencia, CCT, longitud de onda dominante, CP y el color de emisión de ZnO y SiQDs-ZnO. . . . .	60
5.6. Comparación de las coordenadas cromáticas CIE calculadas de los espectros de catodoluminiscencia, CCT, longitud de onda dominante, CP y el color de emisión de ZnO y SiQDs-ZnO. . . . .	64
5.7. Parámetros del desempeño de las celdas solares de Silicio antes y después del uso de ZnO y SiQDs-ZnO. . . . .	69

---

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes

En los últimos años, ha habido un gran interés para mejorar la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica de los dispositivos foto voltaicos utilizando diferentes métodos, incluida la nanotexturización de superficie [1], recubrimientos antirreflectantes [2], esquemas de pasivación superficial [3], entre otros.

A pesar de que el espectro solar se extiende desde el infrarrojo (2500 nm) hasta el ultravioleta (280 nm) uno de los principales problemas en la conversión de la energía solar es el relativamente pequeño rango de absorción de los materiales que se usan actualmente en celdas solares [4–6].

Existen diferentes tipos de pérdidas que afectan directamente la eficiencia en las celdas solares de Silicio (Si). La termalización, ocurre cuando se crea un par electrón-hueco con energía mayor que el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) del Silicio ( $E_g = 1.12$  eV,  $\lambda = 1100$  nm) y el exceso de energía se convierte en calor porque el electrón se relaja en el borde de la banda de conducción. Este tipo de pérdidas por la termalización se pueden minimizar utilizando una capa luminiscente de desplazamiento descendente (*downshifting*), este proceso involucra la conversión de fotones de alta energía, que son utilizados ineficientemente por el material fotovoltaico, a fotones con energía que pueden ser eficientemente convertidos en electricidad [7]. Otro tipo de pérdidas es la recolección de fotones imperfecta, debido a la recombinación cerca de la superficie [8, 9].

La razón es que en principio sólo los fotones con energías mayores a la banda prohibida del semiconductor pueden ser absorbidos, esto conduce a la pérdida de fotones de energía

relativamente baja. Pero incluso los fotones con energías mucho más grandes que la banda prohibida tienen una probabilidad no despreciable de interactuar con los fonones cristalinos, en un proceso denominado termalización, en lugar de producir pares de electrones-huecos [10].

En la literatura se encuentran diferentes trabajos de investigación, los cuales reportan diferentes tipos de materiales luminiscentes con propiedades down-shifting como recubrimientos para celdas solares y aumentar la eficiencia de estos dispositivos fotovoltaicos, a continuación se enlistan algunos de ellos:

- Carrillo-Lopez et al. [11], utilizaron óxido de Silicio rico en Silicio (*SRO*).
- Svrcek et al. [12], depositaron nanocristales de Silicio embebidos en spin-on-glass reflectivo de *SiO<sub>2</sub>*.
- Stupca et al. [13], recubrieron celdas solares de Silicio policristalino con coloides de nanopartículas de Silicio.
- Pelayo et al. [14], fabricaron recubrimientos de nanopartículas de Teluro de Cadmio (*CdTe*) y carbono.
- Melendres et al. [15], hicieron uso de Sulfuro de Zinc (*ZnS*) nanoestructurado.
- Zazueta et al. [16], sintetizaron nanopartículas de Óxido de Zinc (*ZnO*) y las utilizaron como recubrimientos.
- Li et al. [17], mezclaron un fósforo compuesto cerio e iterbio dopado con granate de itrio-aluminio (*YAG : 1%Ce<sup>3+</sup>15%Yb<sup>3+</sup>*) con polimetilmetacrilato (*PMMA*).
- Ojeda-Duran et al. [18], depositaron óxido de Silicio no estequiométrico (*SiO<sub>x</sub>*) como capa superior de celdas solares.

En todos los casos teniendo mejoras tanto en la densidad de corriente como en el voltaje de circuito abierto, llevando a un aumento de la eficiencia de conversión foto-voltaica.

En este trabajo se propone el estudio y caracterización de nanopartículas de Silicio independientes y embebidas en ZnO para su aplicación en el desarrollo de recubrimientos de celdas solares.

## 1.2. Hipótesis

Al incorporar nanopartículas de Silicio a la estructura de las celdas solares se produce un desplazamiento descendente en la longitud de onda por lo tanto incrementará el rendimiento de conversión eléctrica de las mismas.

## 1.3. Justificación

Para disminuir el efecto de termalización se emplean materiales downshifting que producen un corrimiento en la longitud de onda hacia el rango donde la celda solar absorbe la radiación de manera eficiente.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo general

Síntesis de nanopartículas de Silicio independientes y embebidas por el método de sol gel para utilizarlas como recubrimientos que incrementan la eficiencia de celdas solares.

### 1.4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas Silicio.
- Sintetizar nanopartículas de Silicio embebidas en ZnO
- Estudiar las propiedades ópticas de las nanopartículas.
- Perfeccionar la técnica de síntesis de las nanopartículas (independientes y embebidas) y su incorporación a celdas solares.
- Caracterización eléctrica de las celdas solares.

## 1.5. Contenido de la tesis

Los capítulos de esta tesis están organizados de la siguiente manera:

En el *Capítulo 1*, hablaremos del interés por realizar el actual estudio desglosando los antecedentes y realizando la justificación con el planteamiento de los objetivos tanto el general como los específicos y una descripción del contenido de cada uno de los capítulos.

En el *Capítulo 2*, se presenta el *Estado del Arte*, se describen las diferentes técnicas de síntesis de nanopartículas de Silicio, puntos cuánticos, fenómenos ópticos en semiconductores, luminiscencia y los diferentes tipos.

El *Capítulo 3*, esta dedicado a las *Caracterizaciones* utilizadas en esta investigación.

En el *Capítulo 4*, se describe el *Desarrollo Experimental*, el cual consta de las técnicas de síntesis y de depósito utilizadas.

En el *Capítulo 5*, se hará un *Análisis y Discusión de Resultados* obtenidos durante este estudio.

En el *Capítulo 6*, se exponen las *Conclusiones* finales del trabajo y se incluye el listado de las referencias utilizadas.

---

# Capítulo 2

## Estado del Arte

En los últimos años, el interés en la investigación sobre la mejora de propiedades en materiales en bulto, tales como ópticas, eléctricas, mecánicas, entre otras, ha crecido fuertemente. Hoy en día, hay una amplia variedad de métodos para sintetizar nanopartículas, cuyas propiedades son dependientes del tamaño, forma y estructura. Una forma de mejorar la eficiencia de los dispositivos electrónicos se puede obtener incorporando este tipo de partículas en los semiconductores.

### 2.1. Nanopartículas de Silicio

A partir de que Canham en 1990 [19] descubrió la emisión fotoluminiscente a temperatura ambiente del Silicio poroso, el estudio y desarrollo de la tecnología de nanocristales de Silicio ha tenido un gran incremento. En los últimos años, los sistemas de emisión de luz a base de Silicio nanoestructurado han sido de mucho interés, debido a sus amplias aplicaciones biológicas y opto electrónicas.

Existen varias rutas para sintetizar nanopartículas de Silicio, las cuales se pueden clasificar por la naturaleza del método en químicas y físicas. Los métodos físicos involucran técnicas de deposición de alta temperatura y/o vacío, producen pequeñas cantidades de material y se utilizan generalmente para aplicaciones físicas y electrónicas. Las rutas químicas normalmente producen grandes cantidades de nanopartículas y pueden ser compatibles con la conjugación de moléculas biológicas en la superficie de las partículas. Usualmente las nanopartículas sintetizadas por métodos de fase gaseosa o electroquímicos tiene una respuesta luminiscente anaranjada-roja, en contraste con las producidas por una síntesis en fase líquida las cuales emiten luz azul-verde teniendo diámetros similares [20].

### 2.1.1. Rutas Físicas

- Canham et al en 1991, utilizaron el **grabado electroquímico** para devastar y hacer porosas obleas de Silicio, las cuales fueron sumergidas en un electrolito compuesto de ácido fluorhídrico, alcohol etílico y agua desionizada. Al estar sumergidas las obleas les aplicaron corriente eléctrica, la cual determina el tamaño de los poros generados [21].
- Furukawa y Miyasato en 1988, sintetizaron nanopartículas de Silicio sobre sustratos de cuarzo utilizando la técnica **pulverización catódica con magnetron** en un ambiente controlado de hidrógeno y bajas temperaturas ( $\sim 100$  K), una presión entre 0.2 y 2 Torr y una potencia de radio frecuencia de 50 a 300 W [22].
- Zhang et al en 1998, hicieron una mezcla de una solución de nanopartículas de Silicio sintetizadas con la técnica de grabado electroquímico y un gel de óxido de Silicio preparado con el método de **sol-gel**, dejando gelar por una semana y para finalizar dejaron secar a temperatura ambiente en un ambiente de aire [23].
- Kovalev et al en 1998, emplearon el método de **implantación de iones de Silicio en una capa de dióxido de Silicio** con una energía de ion de 50 keV, con un tratamiento térmico subsecuente a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos [24].
- Hata et al en 2001, depositaron nanopartículas de Silicio sobre un sustrato con un recubrimiento de oro utilizando la técnica **ablación láser**, en un ambiente controlado de argón, una presión de 2 a 10 Torr, con disparos de un láser YAG (10 ns y  $5\text{ J/cm}^2$ ) y frecuencias de 1 o 10 Hz [25].

### 2.1.2. Rutas Químicas

- Tilley et al en 2005, sintetizaron nanopartículas de Silicio monodispersas por el método de **microemulsion**, formadas en micelas inversas reduciendo tetracloruro de Silicio con agentes hidruros a temperatura ambiente y presión atmosférica [26].
- Baldwin et al en 2002, prepararon nanopartículas de Silicio usando un método de síntesis de **reducción de halogenuros de Silicio**, utilizaron tetracloruro de Silicio y naftalenuro sódico, como fuente y reductor de Silicio respectivamente [27].
- Zhong et al en 2013, utilizaron una **síntesis acuosa**, mezclaron (3-aminopropil) trietoxisilano con una solución acuosa saturada de  $\text{N}_2$  dispersada con citrato trisódico dihidratado [28].
- Holmes et al en 2001, sintetizaron nanopartículas de Silicio **degradando termalmente** el precursor del Silicio, difenilsilano, en presencia de octanol a  $500^{\circ}\text{C}$  y 345 BA [29].

## 2.2. Puntos Cuánticos

Las características de luminiscencia de los puntos cuánticos son una consecuencia de su estructura electrónica (figura 2.1). Los sólidos en volumen tienen bandas continuas de niveles de energía, las nanopartículas se pueden ver ya sea como pequeñas piezas del sólido. El color de la luminiscencia de estos sistemas depende del ancho de energía entre entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Las nanopartículas en el rango de tamaño donde las propiedades electrónicas están cambiando entre sólido y molécula tienen características de luminiscencia fuertemente dependientes de su tamaño. Estas partículas se conocen comúnmente como puntos cuánticos porque los cambios dependientes del tamaño en la estructura electrónica están relacionados con la restricción impuesta a las funciones de onda de electrones por la superficie a medida que el radio de partículas disminuye, un efecto conocido como confinamiento cuántico. En general, pequeñas partículas de semiconductores muestran grandes cambios dependientes de su tamaño en sus propiedades ópticas, estos efectos de confinamiento cuántico se establecen para un radio de partícula de 5 nm para el caso del Silicio, este comportamiento se puede observar en la figura 2.2

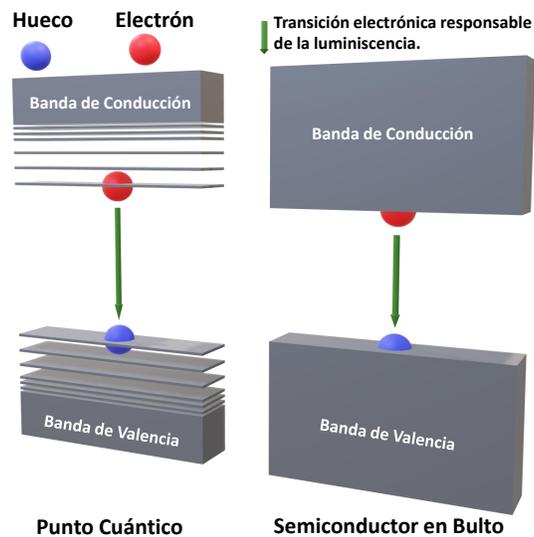


Figura 2.1: Diagrama esquemático de la estructura de niveles de energía de puntos cuánticos (izquierda) y semiconductores en bulto (derecha).

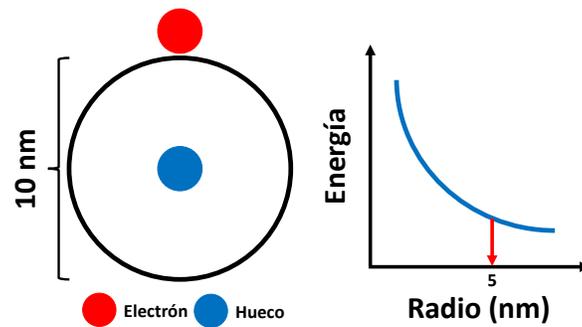


Figura 2.2: Radio de un estado excitado producido por la absorción de luz en una partícula semiconductora (izquierda) y la variación de la energía respecto al radio de la partícula (derecha).

La absorción de luz en los semiconductores en bulto promueve a un electrón a un orbital más alto de energía y crea un orbital desocupado de energía más baja (un "hueco") que se comporta como una carga positiva móvil. La masa efectiva del hueco es mucho menor que la del protón y la interacción electrostática entre el electrón y el hueco es proyectada por los átomos intermedios en el sólido [20]. La energía del fotón emitido cuando el electrón y el hueco se recombinan se puede calcular con la siguiente fórmula 2.1:

$$h\nu = E_g + \left(\frac{\hbar\pi^2}{2R^2}\right)\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) \quad (2.1)$$

donde:

- $\hbar$  = constante de Planck reducida.
- $E_g$  = ancho de banda prohibida del semiconductor en bulto.
- $R$  = radio de la partícula.
- $m_e$  = masa efectiva del electrón.
- $m_h$  = masa efectiva del hueco.

### 2.3. Fenómenos Ópticos en Semiconductores

Al momento de que la luz incide sobre un semiconductor, fenómenos ópticos tales como la absorción, transmisión y reflexión ocurren. La absorción ocurre cuando la energía del fotón incidente es igual o mayor que el ancho de banda prohibida (Band Gap) del semiconductor y las transiciones electrónicas se llevan a cabo desde la banda de valencia hacia la de conducción. Estas transiciones pueden ser directas o indirectas dependiendo del tipo de

semiconductor como se observa en la figura 2.3. El proceso de absorción corresponde a las transiciones electrónicas entre niveles donadores y aceptores de las bandas de conducción y valencia. En el caso de semiconductores muy contaminados, la absorción óptica desempeña un papel muy importante, ya que el coeficiente de absorción es directamente proporcional a la concentración de portadores. Si la intensidad de la luz que incide sobre el sólido es  $I_0$ , la intensidad transmitida será  $I_{(z)}$  a una distancia  $z$  de la superficie, está dada por la ecuación 2.2.

$$I_{(z)} = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material el cual es dependiente de la longitud de onda de la luz. La penetración se representa  $1/\alpha$ . Si el coeficiente de absorción es mayor, menor será la profundidad [30], [31].

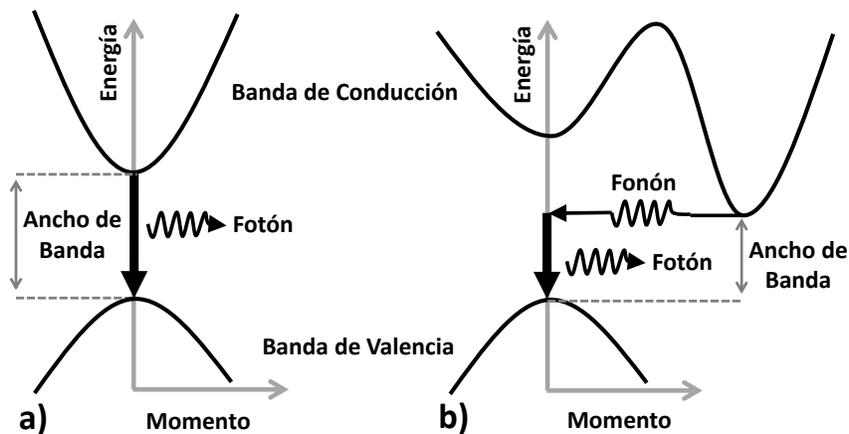


Figura 2.3: Diferentes tipos de anchos de banda prohibidos, a) semiconductores directos y b) semiconductores indirectos.

## 2.4. Luminiscencia

Cierto tipo de materiales tienen la capacidad de absorber energía y después volver a emitir luz en el región visible, este fenómeno es llamado luminiscencia. Los fotones emitidos se generan a partir de las transiciones electrónicas en el sólido. La energía es absorbida cuando un electrón es excitado; la luz visible es emitida cuando el electrón se relaja y cae de nuevo a un estado de energía menor en un rango desde 400 nm hasta 780 nm. La luminiscencia se clasifica según el tiempo de retardo entre los eventos de absorción y reemisión. Si la reemisión ocurre por mucho menos de un segundo, el fenómeno se denomina fluorescencia; por más

tiempo, se denomina fosforescencia [32].

### 2.4.1. Tipos de Luminiscencia

Existen varios tipos de luminiscencia, cada una nombrada de acuerdo a la fuente de energía o disparador de la luminiscencia, por ejemplo:

- **Quimioluminiscencia:** la emisión de luz por la liberación de energía de una reacción química es llamada quimioluminiscencia.
- **Bioluminiscencia:** también se conoce como *luz viviente* y los ejemplos más sorprendentes de este fenómeno se puede encontrar en los mares profundos. En la oscuridad de los océanos donde la luz del sol no llega, varios organismos vivos producen luz como resultado de reacciones químicas.
- **Triboluminiscencia:** en este tipo de luminiscencia la luz se genera mediante energía mecánica. Separando, rasgando, rascando, machacando, o frotando lo que puede resultar en la fractura de los enlaces químicos en el material que desencadena la emisión de luz.
- **Cathodoluminiscencia (CL):** la emisión de luz es el resultado de la excitación del haz de electrones. Tanto en el caso de tubo de rayos catódicos (CRT), televisores o pantallas de ordenador y un microscopio electrónico de barrido (SEM), se utiliza una pistola de electrones para este propósito.
- **Electroluminiscencia (EL):** la luz se genera en respuesta a un campo eléctrico aplicado en un determinado material. Los dispositivos electroluminiscentes más utilizados en la vida cotidiana son sin duda diodos emisores de luz (LEDs).
- **Fotoluminiscencia (FL):** la emisión de la luz es el resultado de la excitación por radiación electromagnética/fotones. Es un término menos específico que abarca tanto la fluorescencia como la fosforescencia.
- **Termoluminiscencia (TL):** también se conoce como luminiscencia térmicamente estimulada (TSL). Es un tipo de luminiscencia que es activada térmicamente después de la irradiación inicial por otros medios tales como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , luz ultravioleta o de rayos X.
- **Radioluminiscencia (RL):** es el fenómeno por el cual la luz se produce en un material bombardeado con radiación ionizante como partículas beta, rayos X o rayos gamma.
- **Sonoluminiscencia (SL):** es el fenómeno por el cual la luz se produce debido a la excitación por ondas ultrasónicas [33].

## 2.5. Nanopartículas de Silicio embebidas en ZnO

En la literatura se encuentran diferentes grupos de trabajo que estudian la influencia de las nanopartículas de Silicio embebidas en ZnO, entre los cuales destacan los siguientes:

- Jilani et al. [34], utilizaron la técnica de depósito de *pulverización catódica con magnetrón* para depositar películas de ZnO impurificadas con Silicio.
- Potter et al. [35], sintetizaron películas delgadas de Óxido de Zinc contaminadas con Silicio sobre vidrio empleando *deposición química de vapor asistida por aerosol*.
- Yuan et al. [36], crecieron ZnO impurificado con Si haciendo uso del proceso de *deposición de capas atómicas*.
- Clatot et al. [37], depositaron Óxido de Zinc con Silicio usando el método de *deposición por láser pulsado*.

## 2.6. Teoría de Celdas Solares

### 2.6.1. El Efecto Fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es un proceso que produce corriente eléctrica en una celda solar cuando se expone a la luz solar. Estas celdas fotovoltaicas están compuestas por dos tipos diferentes de semiconductores tipo p y n que se unen para crear una unión p-n. Uniendo estos dos tipos de semiconductores, se forma un campo eléctrico en la región de la unión a medida que los electrones se mueven hacia el lado p positivo y los huecos se mueven hacia el lado negativo n. Este campo provoca que las partículas cargadas negativamente se muevan en una dirección y las partículas cargadas positivamente en la otra dirección [? ].

### 2.6.2. Estructura

Una celda solar es un dispositivo electrónico que convierte directamente la luz solar en electricidad. La luz que incide sobre una celda solar produce corriente y voltaje para generar energía eléctrica. Este proceso requiere en primer lugar, un material en el que la absorción de la luz excite electrones a estados de energía superior, y en segundo lugar, el movimiento de estos electrones a un circuito externo. Después los electrones disipan su energía en la carga externa del circuito y regresan a la celda solar. Una variedad de materiales y procesos puede satisfacer los requisitos para la conversión de energía fotovoltaica, pero en la práctica casi toda la conversión de energía fotovoltaica utiliza materiales semiconductores en forma de una unión p-n. En la figura 2.4 podemos observar una estructura básica de una celda solar.

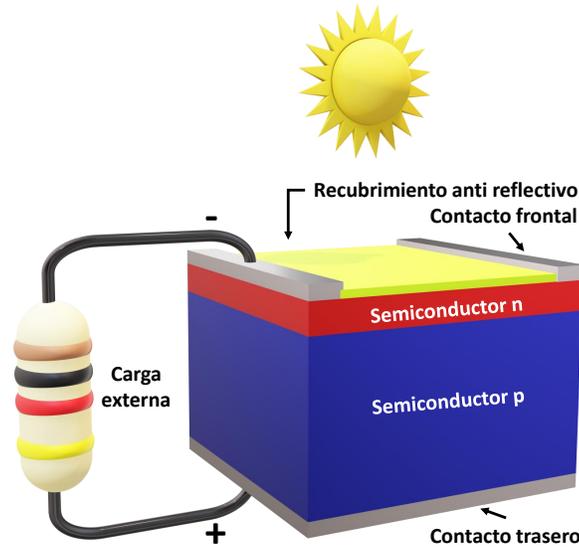


Figura 2.4: Estructura básica de una celda solar.

### 2.6.3. Corriente Generada por Luz

La generación de corriente en una celda solar, conocida como "fotocorriente", involucra dos procesos. El primer proceso es la absorción de los fotones incidentes para crear pares de electrón-hueco. Los pares electrón-hueco serán generados en la celda solar siempre que el fotón incidente tenga una energía mayor que el ancho de banda prohibida. Sin embargo, los electrones (en el material de tipo p), y los huecos (en el material de tipo n) son meta estables y sólo existirán, en promedio, durante un período de tiempo igual a la vida de portador minoritario antes de que se recombinen. Si el portador se recombina, después el par de electrón-hueco generado por la luz se pierde y no se puede generar ninguna corriente o energía.

El segundo proceso, es la recolección de estos portadores por la unión p-n, para prevenir la recombinación de los electrones con los huecos se utiliza una unión p-n para separarlos espacialmente. Los portadores están separados por la acción del campo eléctrico existente en la unión p-n. Si el portador minoritario generado por la luz llega a la unión, la atraviesa por el campo eléctrico, donde se convierte en un portador mayoritario. Si el contacto frontal y el trasero de la celda están conectados entre sí, los portadores generados por la luz fluyen a través del circuito externo [38].

---

# Capítulo 3

## Caracterización

### 3.1. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La técnica de dispersión dinámica de luz 3.1 permite medir la difusión de las partículas que se mueven bajo el movimiento browniano y la convierte en distribución de tamaños del coloide, utilizando la relación de Stokes-Einsten como se presenta en la siguiente ecuación 3.1:

$$R_H = \frac{\kappa T}{6\pi\eta D} \quad (3.1)$$

- $R_H$  = Radio hidrodinámico.
- $T$  = Temperatura ( $K$ ).
- $D$  = Coeficiente de difusión es un valor que representa la facilidad con que cada soluto en particular se mueve en un disolvente determinado ( $cm^2/s$ ).
- $\kappa$  = Constante de Boltzman ( $1,3806488 * 10^{-23} J/K$ ).
- $\eta$  = Viscosidad del solvente ( $g/cm * s$ ).

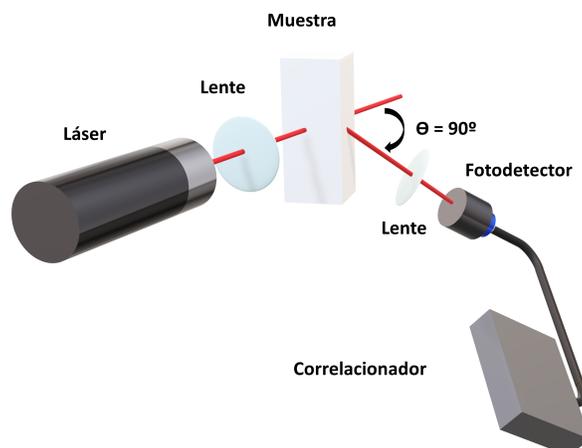


Figura 3.1: Esquema de un sistema de dispersión dinámica de luz convencional.

En la figura 3.2 podemos observar una representación gráfica del funcionamiento de la dispersión dinámica de luz, en la parte superior para partículas pequeñas y en la parte inferior para partículas grandes [39].

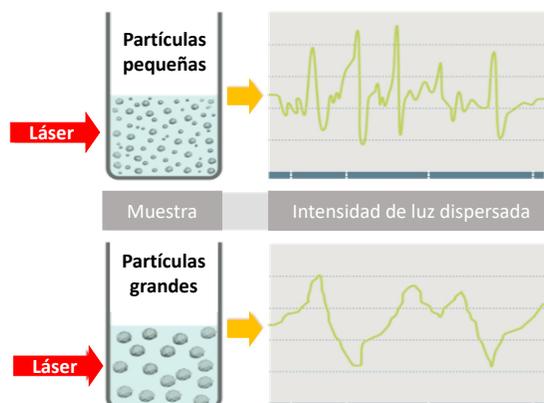


Figura 3.2: Dispersión dinámica de luz hipotética de dos muestras: partículas pequeñas parte superior y partículas grandes en la parte inferior.

## 3.2. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La radiación ultravioleta (UV) y visible comprende sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como radio, infrarrojo (IR), cósmica

y rayos X (figura 3.3).

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbanca , fluorescencia/fosforescencia (absorción y re emisión) y una reacción foto química. Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos).

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_o$ ) y la transmitida ( $I$ ). La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbanca. La transmitancia normalmente se da en términos de una fracción de 1 o como porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$T = I/I_o \tag{3.2}$$

o

$$\%T = (I/I_o) \times 100 \tag{3.3}$$

La absorbanca se define:

$$A = -\log(T) \tag{3.4}$$

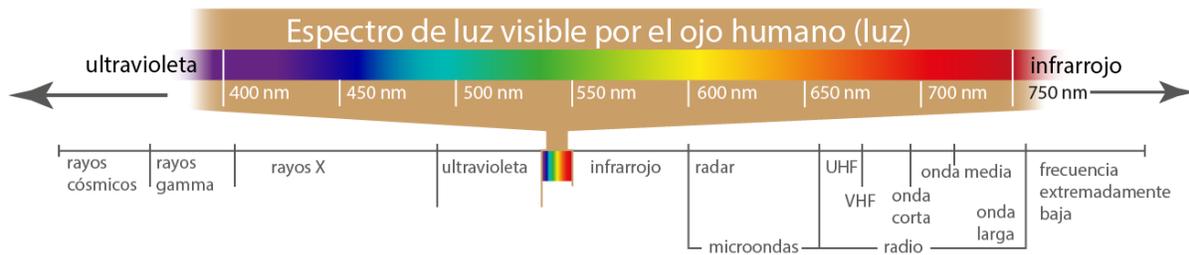


Figura 3.3: Espectro electromagnético.

La figura 3.4 muestra un esquema de un espectrofotómetro convencional de haz simple. La luz policromática de la fuente se enfoca sobre la rendija de entrada de un monocromador, que transmite selectivamente una estrecha banda de luz. Esta luz, entonces, atraviesa el área de muestra hasta el detector. La absorbanca de la muestra se determina midiendo la intensidad de luz que alcanza el detector cuando no hay muestra (el blanco) y comparándola con la intensidad de la luz que alcanza el detector después de atravesar la muestra. La mayoría de los espectrofotómetros contienen dos lámparas una de deuterio y la segunda de tungsteno y utilizan tubos fotomultiplicadores o, más recientemente, fotodiodos, como detectores [40].

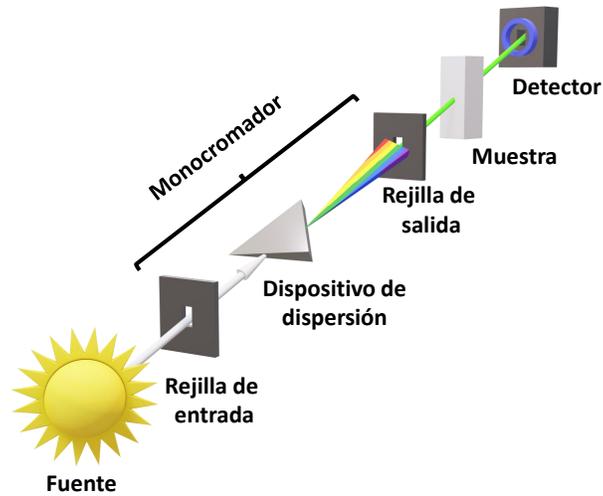


Figura 3.4: Esquema de un espectrofotómetro uv-vis convencional.

### 3.3. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia es una técnica no destructiva que permite conocer la interacción de la luz con materiales fotoluminiscentes y los corrimientos de longitud de onda que estos producen. Permite identificar transiciones banda a banda y transiciones dentro de la banda prohibida asociadas a defectos e impurezas en semiconductores. La fotoluminiscencia también se utiliza en otras aplicaciones. Por ejemplo, la luz ultravioleta en tubos fluorescentes, generado por una descarga eléctrica, es absorbida por un fósforo dentro del tubo y la luz visible se emite por fotoluminiscencia. La óptica en un equipo de fotoluminiscencia está diseñada para asegurar la máxima recolección de luz. La luz emitida por la muestra se puede analizar mediante un monocromador de rejilla y detectado por un fotodetector como se puede observar en la figura 3.5 [41].

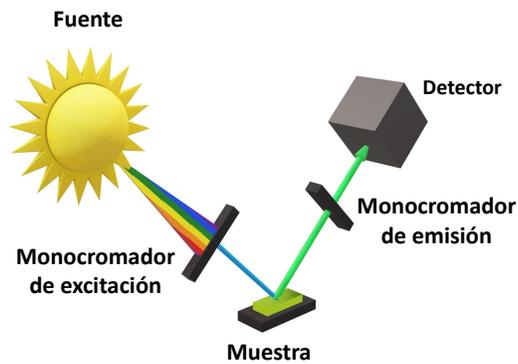


Figura 3.5: Esquema de un espectrofotómetro de fotoluminiscencia convencional.

### 3.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Este procedimiento analítico también se conoce popularmente como ESCA, o espectroscopía electrónica para análisis químico. La incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de enlace:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (3.5)$$

donde  $E_B$  es la energía de enlace,  $h\nu$  es la energía de los fotones,  $E_K$  es la energía cinética del foto electrón producido y  $W$  la función de trabajo del espectrómetro. Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (Auger). La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. En la figura 3.6 podemos observar un diagrama esquemático de un equipo XPS [42].

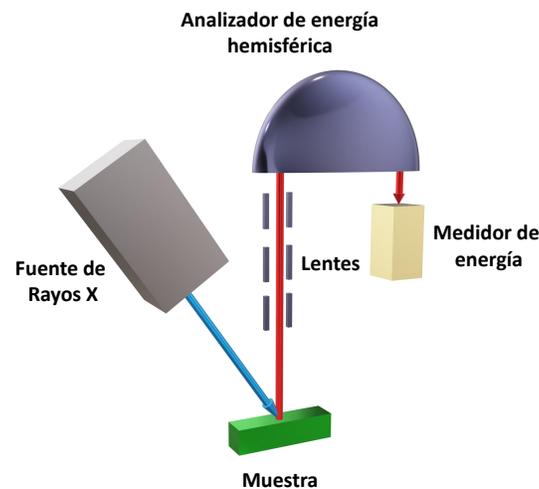


Figura 3.6: Esquema de un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X.

### 3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por un cañón de electrones, sistema de vacío, lentes condensadora y objetivo. En el SEM, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que cubra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en una pantalla (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. La zona barrida por el haz de electrones sobre la muestra es menor que la región mostrada en la pantalla. La magnificación lineal está dada por la relación entre la longitud barrida sobre la muestra y la longitud del barrido sobre el tubo de rayos catódicos (TRC). En la figura 3.8 podemos observar el esquema básico de un SEM [43].

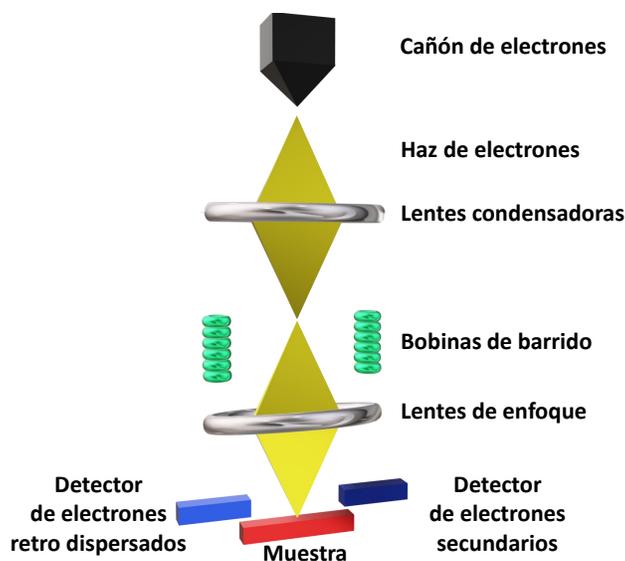


Figura 3.7: Esquema básico del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

### 3.6. Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia es la emisión de luz producida por el bombardeo de rayos catódicos, nombre antiguo de un haz de electrones, como el que se utilizaba en los antiguos televisores. Se produce cuando se excitan electrones  $\pi$  y luego se ocupa el lugar vacante desde órbitas con energías no mucho mayores que la inicial. En estos casos el fotón que porta la diferencia de energías está en el rango visible, en lugar de ser rayos X, como cuando se trata de otras órbitas con mayores diferencias de energía. Las sustancias con electrones  $\pi$  débilmente unidos como algunos compuestos orgánicos polinsaturados son frecuentemente catodoluminiscentes.

La catodoluminiscencia es muy similar a la fluorescencia: en esta última, la energía que se absorbe es aportada por un fotón de luz de menor longitud de onda en lugar de ser aportada por un electrón acelerado. Para detectar la CL se utiliza un detector formado por una guía de luz y un bulbo foto multiplicador, el que genera una señal eléctrica que se puede amplificar, medir. [44]

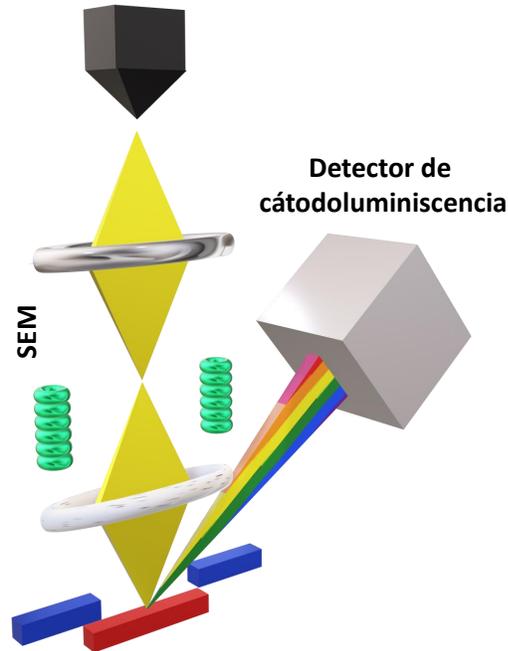


Figura 3.8: Diagrama esquemático de catodoluminiscencia.

### 3.7. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica común para el estudio de las estructuras cristalinas y del espaciado atómico. La difracción de rayos X está basada en la interferencia constructiva de los rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir la radiación monocromática, colimado para concentrarse, y dirigido hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra producen interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg 3.6.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.6)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo de dispersión entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Los difractómetros de rayos X consisten en tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un soporte de la muestra y un detector de rayos X como se muestra en la figura 3.9 [45].

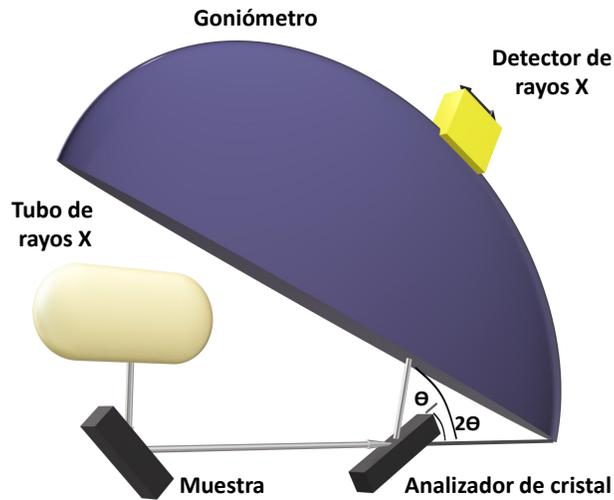


Figura 3.9: Diagrama esquemático de un difractómetro.

### 3.8. Celdas Solares

Una celda solar puede estar representada por el circuito equivalente mostrado en la figura 3.10. Este modelo consiste en la fotocorriente ( $IL$ ), un diodo que genera una corriente ( $I_S(e^{qV/kT})$ ), una resistencia en serie ( $r_s$ ), y resistencia de desviación ( $r_{sh}$ ). La resistencia en serie se debe a la resistencia de los contactos metálicos, las pérdidas óhmicas en la superficie frontal de la celda, las concentraciones de impureza y la profundidad de la unión. La resistencia en serie es un parámetro muy importante ya que reduce tanto la corriente de cortocircuito como la potencia de salida máxima de la celda solar. Idealmente, la resistencia de serie debe ser  $0 \Omega$  ( $r_s = 0$ ). La resistencia de derivación representa la pérdida debido a la fuga superficial a lo largo del borde de la celda o debido a defectos cristalinos. Idealmente, la resistencia de desviación debe ser infinita ( $r_{sh} = \infty$ ).

Si una resistencia de carga ( $RL$ ) está conectada a una celda fotovoltaica iluminada, entonces la corriente total se convierte en 3.7

$$I = I_S(e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (3.7)$$

donde:

- $I_S$  = corriente debida a la saturación del diodo.
- $I_L$  = corriente debido a la generación óptica.

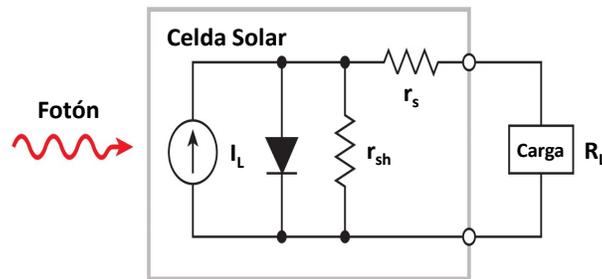


Figura 3.10: Circuito equivalente idealizado de una celda solar.

Varios factores determinan la eficiencia de una celda solar, los cuales son el punto de potencia máximo ( $P_{max}$ ) y el factor de llenado ( $FF$ ). Estos puntos se ilustran en la figura 3.11, que muestra una curva típica de polarización directa I-V de una celda fotovoltaica bajo iluminación. El  $P_{max}$  es el producto de la corriente máxima ( $I_{max}$ ) y voltaje máximo ( $V_{max}$ ) donde la potencia de salida de la celda es mayor. Este punto se encuentra en la rodilla de la curva. El factor de llenado es una medida de hasta qué punto las características I-V de una celda solar real difieren de las de una celda ideal. El  $FF$  se define con la siguiente ecuación 3.8:

$$FF = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (3.8)$$

donde:

- $I_{max}$  = corriente máxima.
- $V_{max}$  = voltaje máximo.
- $I_{sc}$  = corriente de corto circuito.
- $V_{oc}$  = voltaje de circuito abierto.

Otro parámetro importante es la eficiencia de conversión ( $\eta$ ), que se define como la relación de la potencia máxima de salida y la potencia de entrada a la celda solar [46], la cual se define como 3.9:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (3.9)$$

donde:

- $P_{max}$  = potencia máxima de salida.

- $P_{in}$  = la entrada de energía a la celda definida como la energía radiante incidente total en la superficie de la celda solar.

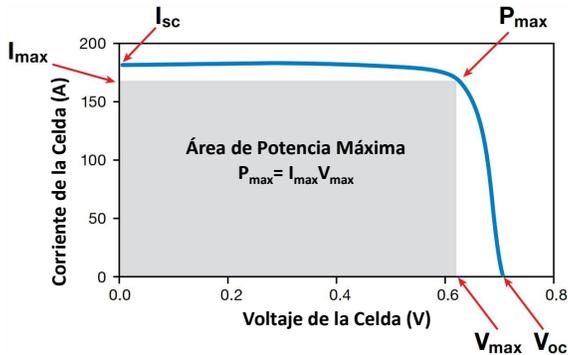


Figura 3.11: Curva I-V típica de una celda solar.

---

# Capítulo 4

## Desarrollo Experimental

### 4.1. Materiales

En esta sección se hace un listado de los precursores, material de laboratorio y equipo utilizado para la síntesis de nanopartículas de Silicio (NPs Si) y óxido de Zinc (ZnO) para la preparación de películas delgadas y recubrimientos para celdas solares.

- (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES)
- (+)-Sodium L-ascorbate (SA)
- Agua desionizada.
- Acetato de Zinc.
- Trietanolamina (TEA)
- Alcohol etílico.
- Obleas de Silicio.
- Vasos de precipitado de 100 mL.
- Viales de 8 mL.
- Ultrasonicador Branson 3510.
- Horno Barnstead Thermolyne Furnance 1300.
- Vacuum Spin Coater VTC-100.
- Agitador magnético (hecho en casa).
- Barra de agitación octogonal.
- Balanza analítica Ohaus Pioneer PA224C.

## 4.2. Método

### 4.2.1. Síntesis de Nanopartículas de Silicio (NPs Si)

Se utilizó una técnica de un solo paso a temperatura ambiente para la síntesis de las nanopartículas de Silicio [47]. Las NPs Si fueron preparadas mezclando primeramente 1 mL de APTES con 4 mL de agua desionizada utilizando agitación magnética. Después se agrega a la mezcla anterior 1.25 mL de SA 0.1 M y se mezcla por 20 minutos adicionales. En este proceso, el APTES y el AS fueron utilizados como fuente de Silicio y agente reductor respectivamente. En la figura 4.1 se presenta un diagrama esquemático del proceso de síntesis.



Figura 4.1: Diagrama esquemático del proceso de síntesis de las nanopartículas de Silicio.

La síntesis de las NPs Si se llevó a cabo utilizando diferentes relaciones de APTES y SA, así como diferentes tiempos de reacción para lograr un lote de muestras como se muestra en la tabla 4.1.

Muestra	AS	APTES	Tiempo de Reacción
NPs Si 0.1 M	0.1 M	1 mL	10 y 20 minutos
NPs Si 0.2 M	0.2 M	1 mL	10 y 20 minutos
NPs Si 0.3 M	0.3 M	1 mL	10 y 20 minutos
NPs Si 1.50 mL	0.1 M	1.50 mL	10 y 20 minutos
NPs Si 1.75 mL	0.1 M	1.75 mL	10 y 20 minutos
NPs Si 2.00 mL	0.1 M	2.00 mL	10 y 20 minutos
NPs Si 40 min	0.1 M	1 mL	10 y 30 minutos
NPs Si 50 min	0.1 M	1 mL	10 y 40 minutos
NPs Si 60 min	0.1 M	1 mL	10 y 50 minutos

Tabla 4.1: Lote de Nanopartículas de Silicio.

### 4.2.2. Síntesis Óxido de Zinc por el método de sol-gel (ZnO)

El óxido de Zinc se sintetizó utilizando el método modificado de Kandjani et al. [48], el cual consiste en disolver 2.89 g de acetato de Zinc dihidratado en 22 mL de alcohol etílico en baño ultrasónico por 5 minutos, después se añadió 1 mL de TEA a la solución anterior para estabilizar la reacción siguiendo dentro del baño ultrasónico por 5 minutos adicionales hasta que quede la solución transparente. En la figura 4.2 se presenta un diagrama esquemático del proceso de síntesis.

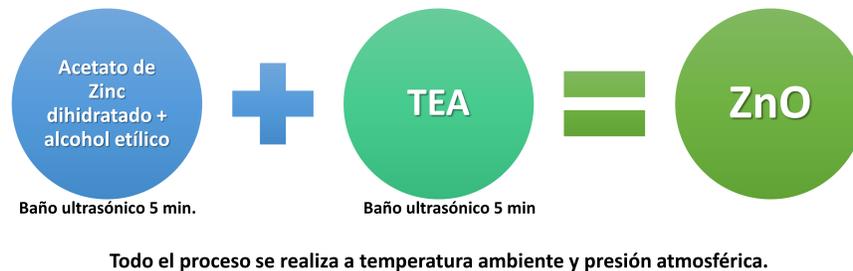


Figura 4.2: Diagrama esquemático del proceso de síntesis de ZnO.

### 4.2.3. Depósito de Películas de ZnO con Nanopartículas de Silicio embebidas (SiQDs-ZnO)

Las NPs Si embebidas en ZnO fueron depositados sobre sustratos de Silicio tipo p (111) con una resistividad de 10-20  $\Omega/cm$ . Las películas fueron obtenidas con la técnica de depósito por sol-gel (SSC). Para estudiar la incorporación de las NPs en la matriz de óxido. La concentración en porcentaje de volumen/volumen se usó para controlar el contenido de Silicio. Se obtuvieron tres muestras con el 0, 3, 6 y 9 % de Silicio. Para producir las películas SiQDs-ZnO, la solución de ZnO se mezcló con las NPs Si en baño ultrasónico por 5 minutos a 25°C. Después del tratamiento anterior, se usó la técnica SSC en condiciones específicas (60 segundos a 4000 RPM) para la deposición uniforme de la película. Estas películas depositadas se pre calentaron a 150°C en un ambiente de aire durante 10 minutos para evaporar cualquier disolvente restante y compuesto orgánico. Las películas delgadas preparadas se recoció adicional mente a 400°C en aire usando un horno de mufla durante doce minutos [49] como se muestra en la figura 4.3.

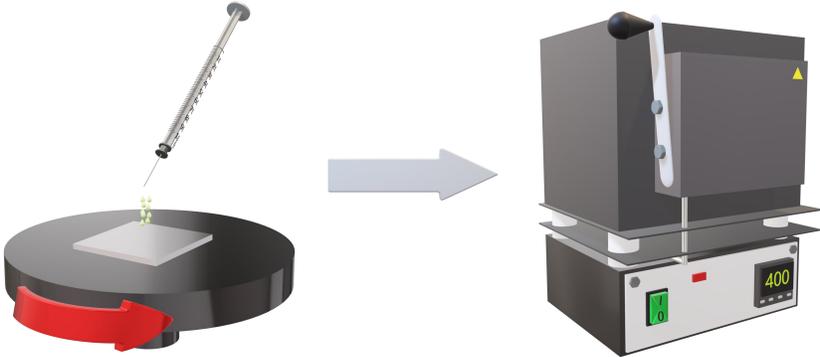


Figura 4.3: Diagrama esquemático del proceso de depósito en obleas de Silicio de SiQDs-ZnO.

---

# Capítulo 5

## Análisis y Discusión de Resultados

### 5.1. Caracterización de Nanopartículas de Silicio

#### 5.1.1. Distribución de tamaño de Nanopartículas de Silicio

Para medir el diámetro de las NPs Si se utilizó un Zetasizer Nano ZS marca Malvern. Utilizando la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS).

A continuación se muestran gráficas de diámetro contra porcentaje de las NPs Si, las cuales fueron sintetizadas con diferentes parámetros con el objetivo de tener diferentes diámetros y estudiar sus propiedades ópticas.

En las figuras siguientes se muestran las distribuciones de tamaño de las nanopartículas en términos de los parámetros variados durante el proceso de síntesis. En el caso de la concentración de SA, la figura 5.1, muestra que al aumentar de 0.1 a 0.3 M, el tamaño promedio aumenta desde 1.9 a 2.5 nm. Como se muestra en la figura 5.2 la cantidad de APTES tiene una influencia relativamente menor en el tamaño de la nanopartícula cuyo diámetro se centra alrededor de 2.6 nm. Las variaciones en el tiempo de reacción también dan como resultado una modificación del tamaño de la nanopartícula, como se muestra en la figura 5.3 aumentando el tiempo de reacción de 40 a 60 minutos, el tamaño aumenta de 2.1 a 2.8 nm. En la tabla 5.1 se puede observar un resumen de los tamaños promedio y sus respectivas desviaciones estándar del lote completo de nanopartículas de Silicio. La figura 5.4 muestra un juego de nanopartículas de Silicio bajo luz ultravioleta.

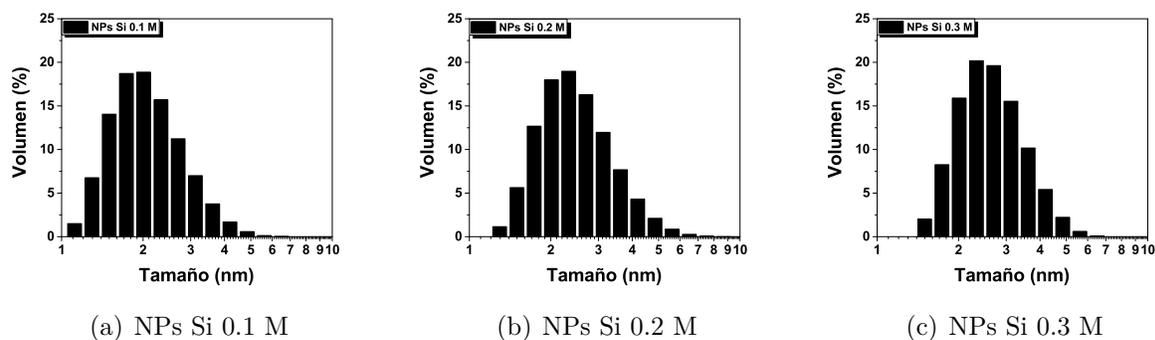


Figura 5.1: Distribución de tamaños de nanopartículas de Silicio con diferentes concentraciones de SA.

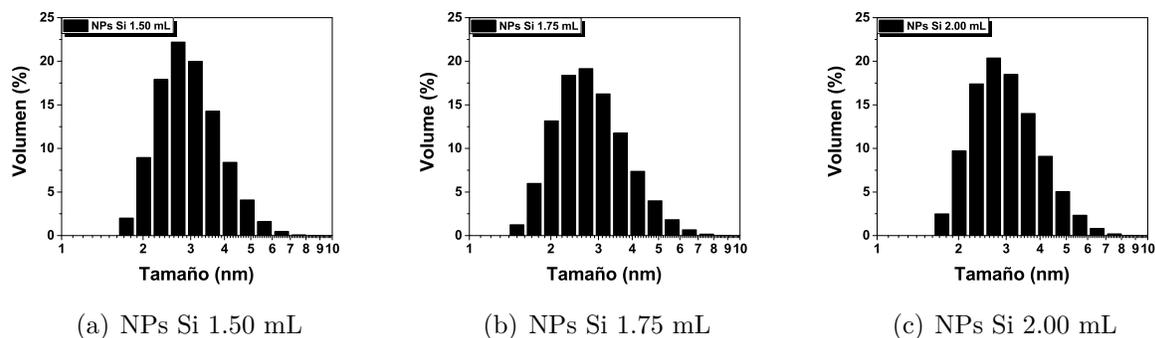


Figura 5.2: Distribución de tamaños de nanopartículas de Silicio con diferentes volúmenes de APTES.

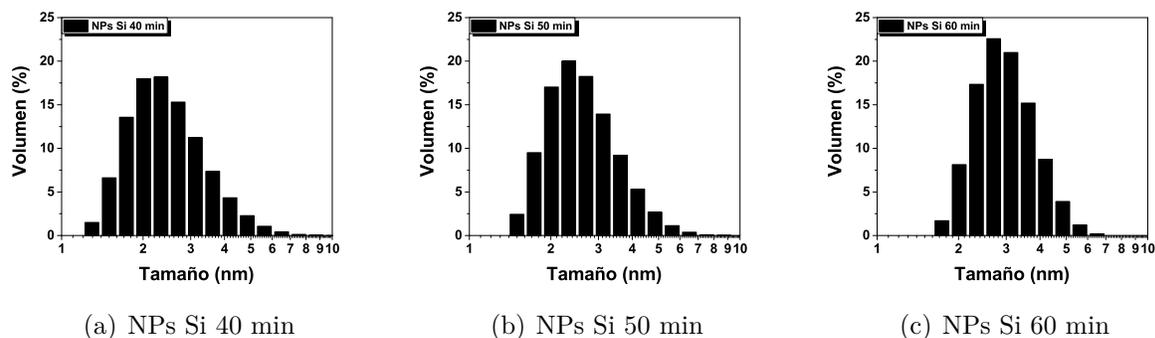


Figura 5.3: Distribución de tamaños de nanopartículas de Silicio con diferentes tiempos de reacción.

Muestra	Promedio	Desviación Estándar
NPs Si 0.1 M	2.14 nm	0.68 nm
NPs Si 0.2 M	2.56 nm	0.85 nm
NPs Si 0.3 M	2.71 nm	0.78 nm
NPs Si 1.50 mL	3.04 nm	0.84 nm
NPs Si 1.75 mL	2.92 nm	0.94 nm
NPs Si 2.00 mL	3.10 nm	0.94 nm
NPs Si 40 min	2.48 nm	0.87 nm
NPs Si 50 min	2.56 nm	0.90 nm
NPs Si 60 min	2.71 nm	0.86 nm

Tabla 5.1: Promedio y Desviación Estándar de tamaños de las nanopartículas de Silicio.



Figura 5.4: Muestras con nanopartículas Silicio de diferente tamaño bajo luz UV.

### 5.1.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Las imágenes en 2 dimensiones (figura 5.5) y 3 dimensiones (figura 5.6) de microscopía de fuerza atómica se adquirieron empleando microscopio modelo XE-70 de Park System, para confirmar el diámetro promedio de alrededor de 2 nm de las nanopartículas de silicio caracterizadas anteriormente por DLS.

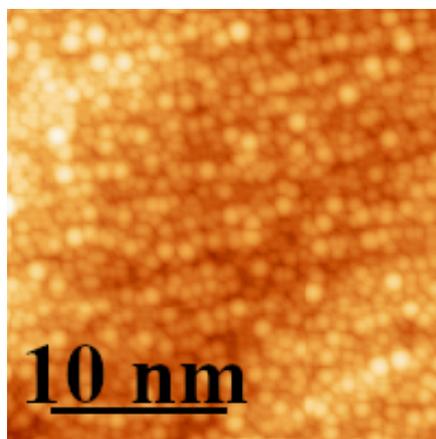


Figura 5.5: Imagen AFM en 2D de NPs Si 0.1 M.

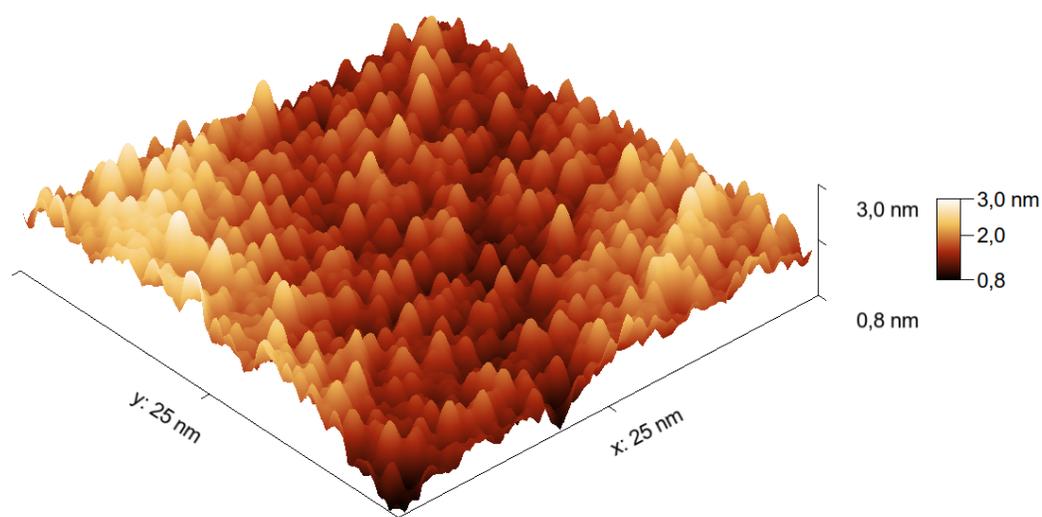


Figura 5.6: Imagen AFM en 3D de NPs Si 0.1 M.

### 5.1.3. Espectroscopía UV-Visible

Los espectros de absorción UV-vis de las nanopartículas de Silicio sintetizadas se midieron usando un espectrómetro Varian Cary 5000 UV-vis. La caracterización incluye la variación de los tres parámetros. Los espectros de absorción del proceso de síntesis de las nanopartículas

de Silicio se muestran en las figuras 5.7 a), 5.8 a), 5.9 a), 5.10 a), 5.11 a), 5.12 a), 5.13 a), 5.14 a) y 5.15 a) todas las nanopartículas sintetizadas muestran un espectro de absorción que disminuye cerca de los 500 nm.

#### 5.1.4. Estimación de Ancho de Banda Prohibida utilizando el Método de Tauc

Empleando el método de Tauc y los espectros de absorción de las diferentes nanopartículas de Silicio sintetizadas, podemos estimar el ancho de banda prohibida. De acuerdo con este método, se utiliza la siguiente ecuación 5.1:

$$(ahv)^{1/n} = A(hv - Eg) \quad (5.1)$$

donde:

- $a$  = Absorbancia experimental, proporcional al coeficiente de absorción.
- $h$  = Constante de Planck.
- $v$  = Frecuencia de los fotones.
- $Eg$  = Energía de la banda prohibida.
- $A$  = Constante.

graficando  $(ahv)^{1/n}$  vs  $hv$  y haciendo un ajuste lineal es posible extraer la energía del ancho de banda prohibida ( $Eg$ ),  $n$  es igual 1/2 en caso de materiales con ancho de banda prohibida directa y 2 para indirecta [50]. Podemos observar en las figuras 5.7 b), 5.8 b) y 5.9 b) que al aumentar la concentración de SA de 0.1 a 0.3 M ocasiona una disminución en el ancho de banda prohibida de 2.80 a 2.75 eV. Las figuras 5.10 b), 5.11 b) y 5.12 b) muestran que al variar el volumen de APTES usado en el proceso de síntesis no tiene efecto en el valor de  $Eg$  el cual se mantiene en 2.80 eV. En las figuras 5.13 b), 5.14 b) y 5.15 b) se puede apreciar el efecto de los diferentes tiempos de reacción de 40 a 60 minutos los cuales conducen a un incremento en el valor de energía en el ancho de banda prohibida de 2.90 a 2.95 eV.

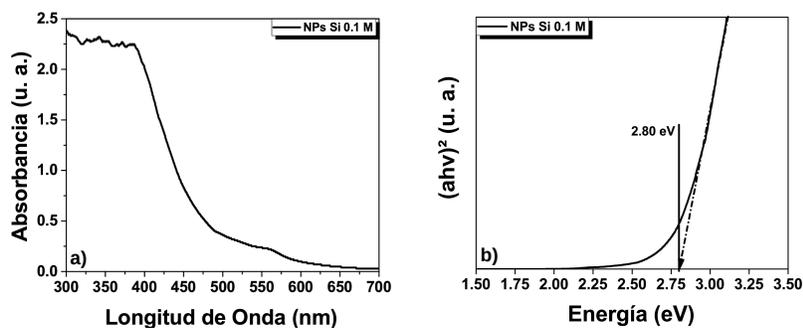


Figura 5.7: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 0.1 M de SA.

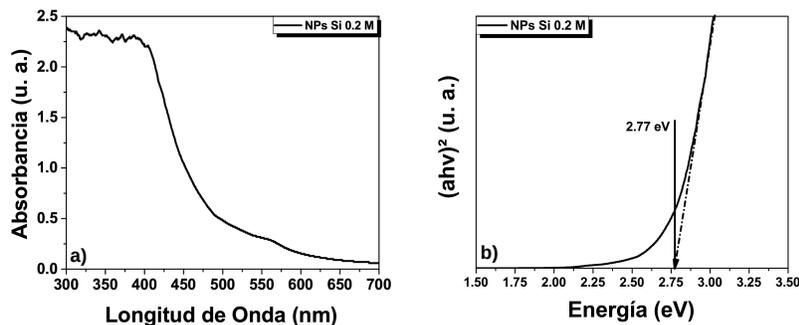


Figura 5.8: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 0.2 M de SA.

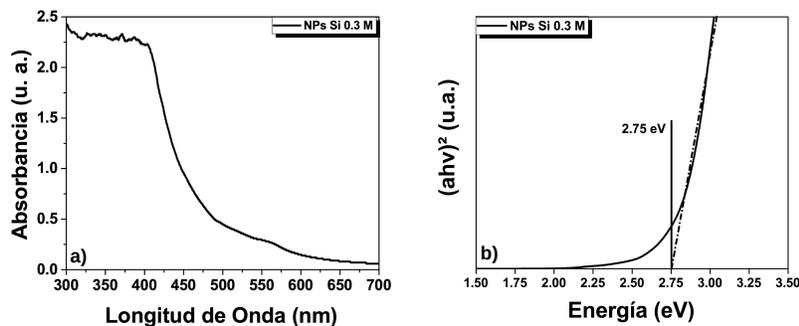


Figura 5.9: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 0.3 M de SA.

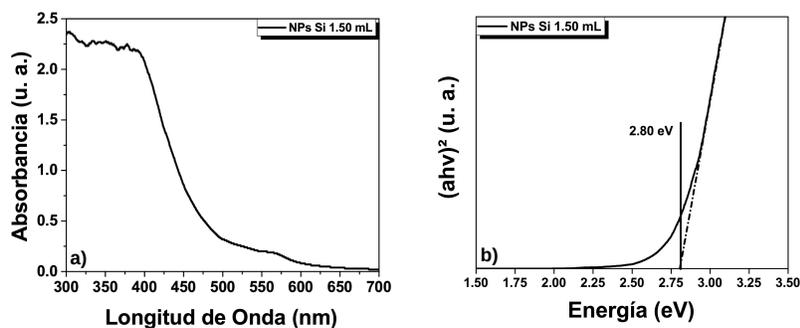


Figura 5.10: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 1.50 mL de APTES.

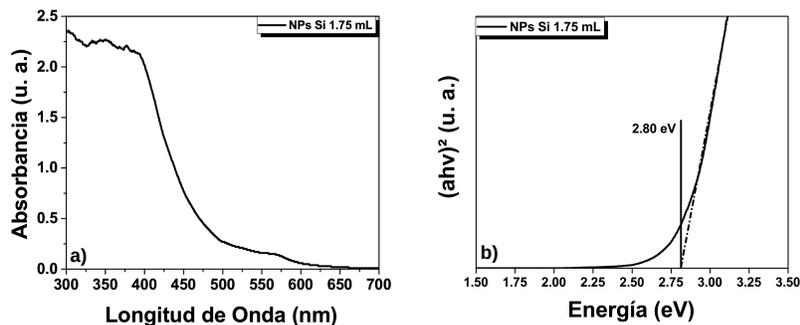


Figura 5.11: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 1.75 mL de APTES.

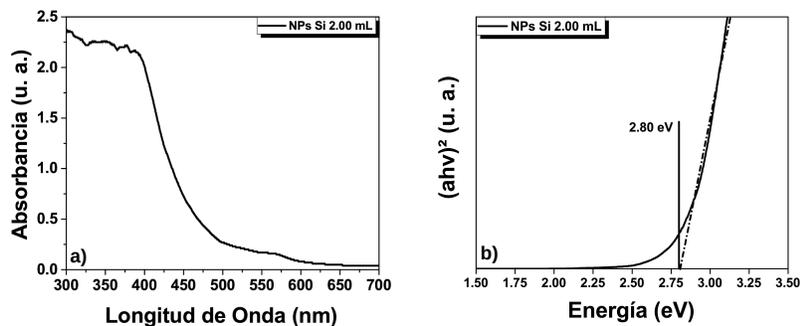


Figura 5.12: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si 2.00 mL de APTES.

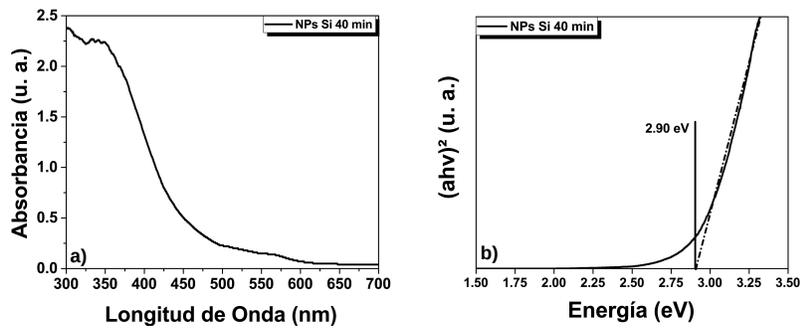


Figura 5.13: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si con 40 minutos de reacción.

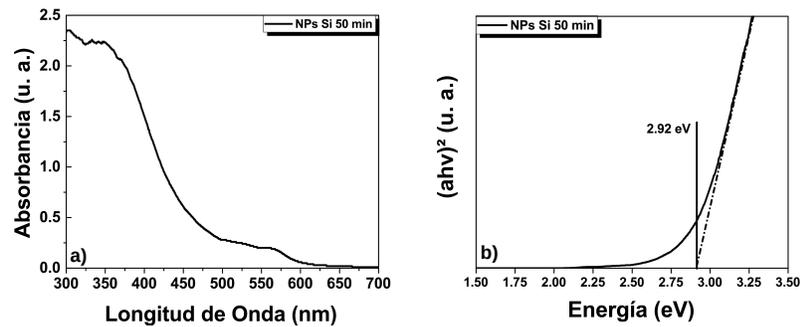


Figura 5.14: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si con 50 minutos de reacción.

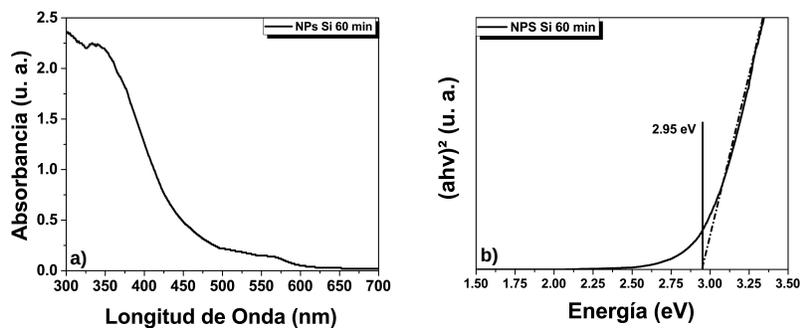


Figura 5.15: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de NPs Si con 60 minutos de reacción.

### 5.1.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Las respuestas fotoluminiscentes de las nanopartículas de Silicio se registraron usando un espectrómetro Ocean Optics Flame-S-UV-vis. Los espectros de fotoluminiscencia consisten en bandas anchas que se extienden de 450 a 650 nm en todos los casos con variaciones en la intensidad máxima y la posición máxima. La figura 5.16 indica que un aumento en la concentración de SA de 0.1 a 0.3 M conduce a una disminución en la intensidad de fotoluminiscencia así como a un desplazamiento hacia el rojo de la posición del pico de 522 a 540 nm. La figura 5.17 muestra que la variación en la cantidad de APTES usada en la síntesis tiene un efecto relativamente menor en la posición del pico que fluctúa de 521 a 523 nm y un aumento en la intensidad. La figura 5.18 muestra el efecto de las variaciones del tiempo de reacción, específicamente, el aumento del tiempo de 40 a 60 minutos conduce a una reducción en la intensidad de fotoluminiscencia así como un desplazamiento hacia el azul de la posición del pico de 526 a 508 nm.

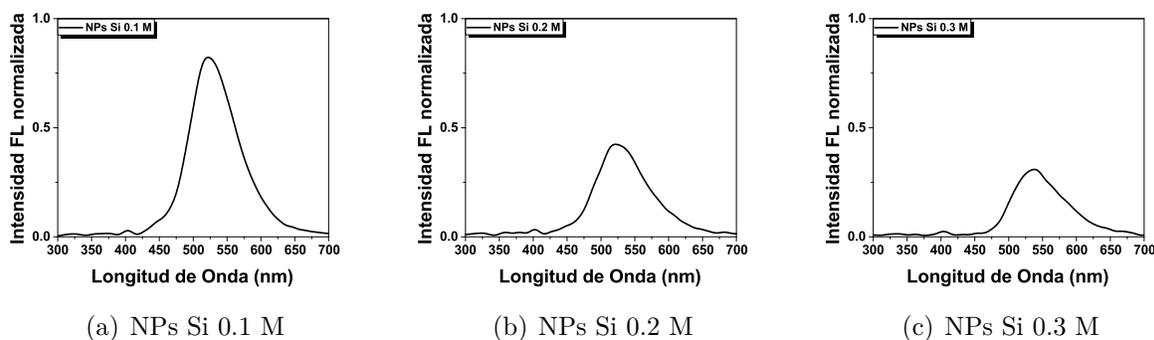


Figura 5.16: Espectro fotoluminiscente de nanopartículas de Silicio con diferentes concentraciones de SA

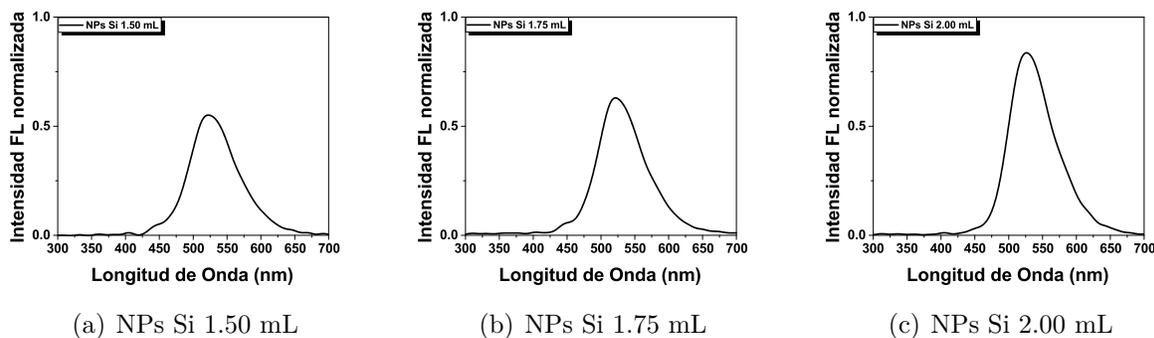


Figura 5.17: Espectro fotoluminiscente de nanopartículas de Silicio con diferentes volúmenes de APTES.

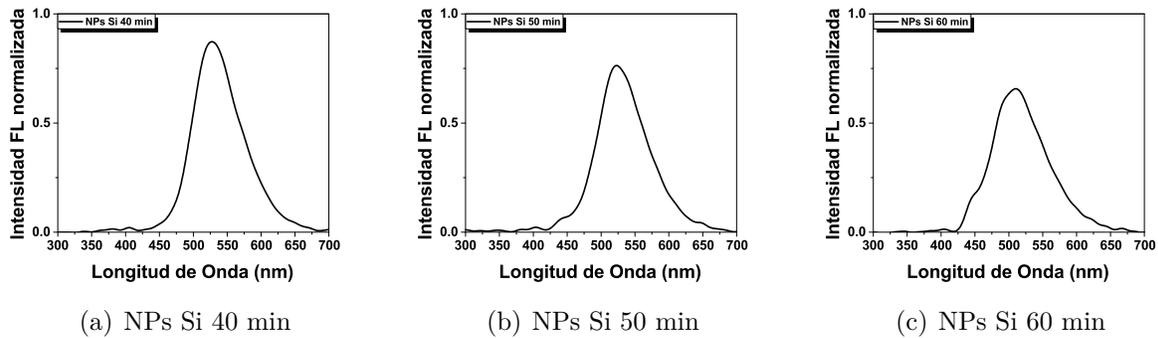


Figura 5.18: Espectro fotoluminiscente de nanopartículas de Silicio con diferentes tiempos de reacción.

### 5.1.6. Caracterización Eléctrica de Celdas Solares con recubrimiento de Nanopartículas de Silicio

Para la caracterización de la eficiencia de celdas solares fabricadas ( $3 \times 3 \text{ cm}$ ) en *MEMS Lab de la Universidad de Texas en San Antonio*, se seleccionaron las muestras con la mayor intensidad de fotoluminiscencia: 2,0 mL de APTES, 0.1 M de SA y 40 minutos de tiempo de reacción. Las nanopartículas de Silicio se depositaron por centrifugación en el lado de la ventana de la celda solar. Para ello, se dispersaron 200  $\mu\text{L}$  del coloide con una velocidad angular de 4000 RPM durante 60 segundos como se muestra en la figura 5.19. Todas las muestras se caracterizaron por el mismo método para comparar la eficiencia de los dispositivos con y sin la influencia de las nanopartículas. En todos los casos, la utilización de las NPs mejoró el rendimiento de las celdas solares. En general, la  $J_{sc}$  tuvo una mejora más pronunciada que  $V_{oc}$ , como se muestra en las siguientes figuras 5.20, 5.21 y 5.22.

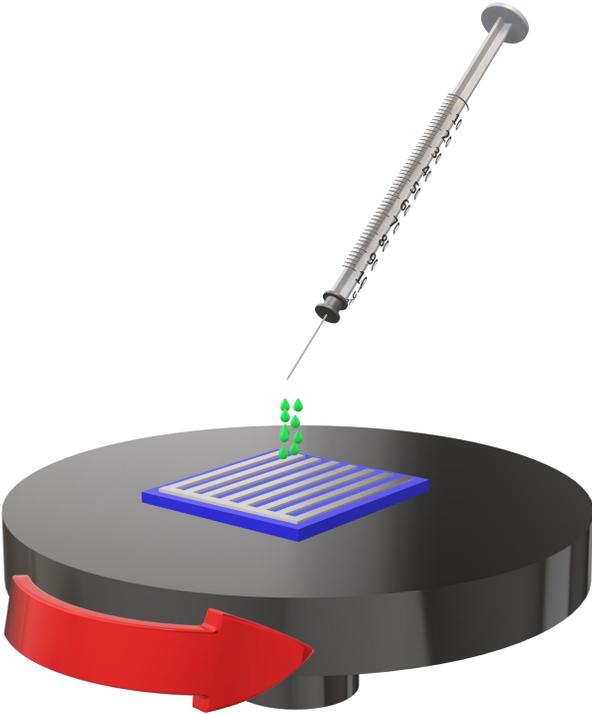


Figura 5.19: Diagrama esquemático del proceso de depósito de las nanopartículas de Silicio sobre celdas solares fabricadas.

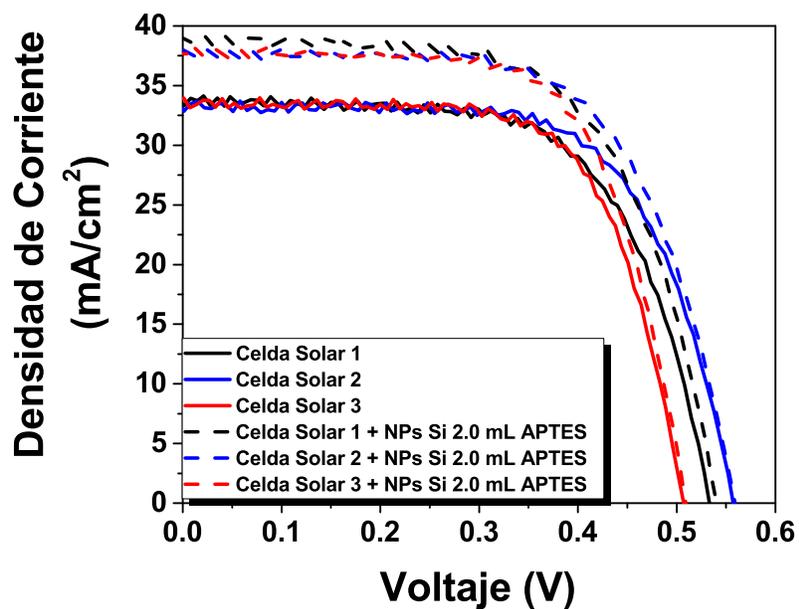


Figura 5.20: Curvas IV de celdas solares antes (línea continua) y después de las NPs de Si 2.0 mL de APTES (línea punteada).

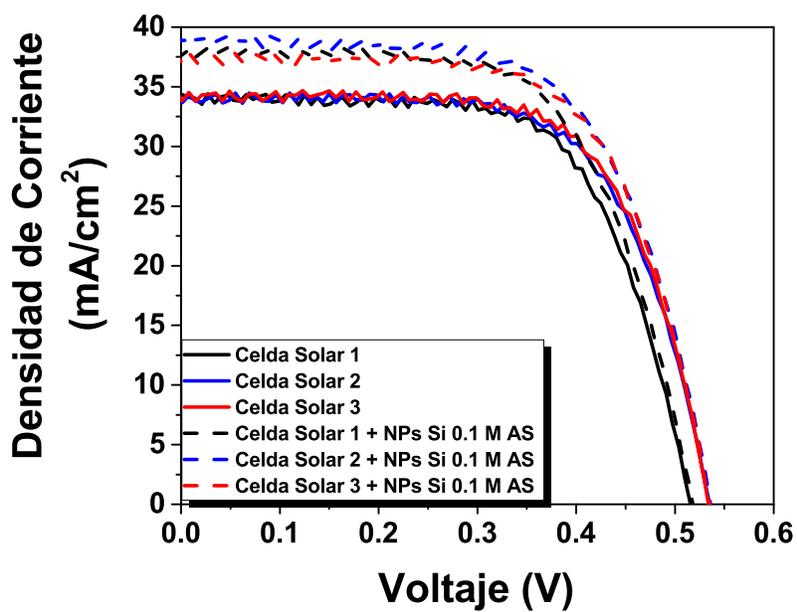


Figura 5.21: Curvas IV de celdas solares antes (línea continua) y después de las NPs de Si 0.1 M de AS (línea punteada).

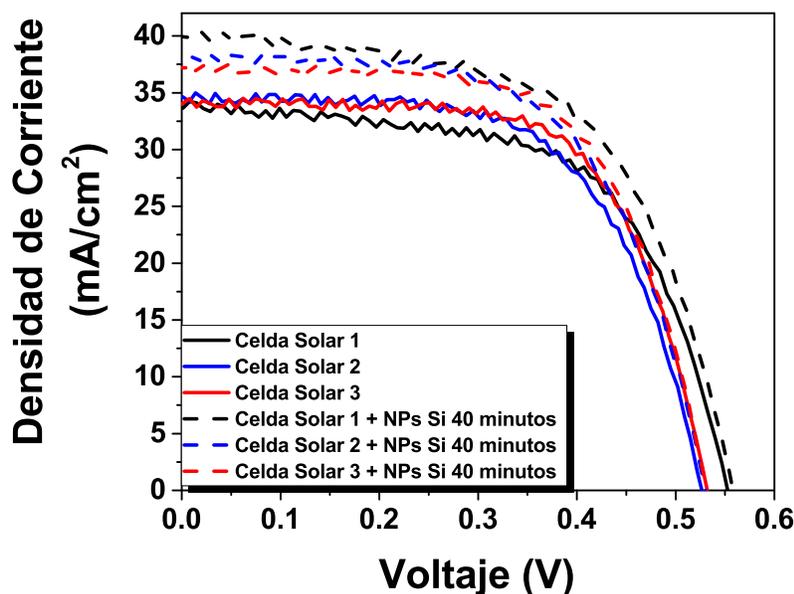


Figura 5.22: Curvas IV de celdas solares antes (línea continua) y después de las NPs de Si con 40 minutos de reacción (línea punteada).

La aplicación de estas nanopartículas en las celdas solares conduce a aumentos en dos de los tres parámetros principales que contribuyen a la eficiencia de la celda solar los cuales son: el voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ). La mayor mejoría se observó en el conjunto con NPs de Si con 2.0 mL de APTES, donde el  $V_{OC}$  de la celda solar aumentó de un promedio de 0.532 V a 0.536 V, la  $J_{SC}$  pasó de  $33.42 mA/cm^2$  a  $38.28 mA/cm^2$  y aunque el factor de llenado ( $FF$ ) disminuyó de 66.87% a 65.20%, la combinación de todos estos parámetros condujo a una mejora de la eficiencia de conversión de potencia ( $PCE$ ) de 11.90% a 13.37% para una mejora general del  $PCE$  del 12.4%. Para el conjunto con NPs de Si con 0.1 M de AS, el  $V_{OC}$  aumentó de 0.528 V a 0.538 V, la  $J_{SC}$  también aumentó de  $33.99 mA/cm^2$  a  $37.90 mA/cm^2$  y el  $FF$  disminuyó de 67.19% a 65.26%, lo que representa un aumento general de 12.06% a 13.32% en el  $PCE$  para una mejora general del  $PCE$  del 10,4%. En el conjunto de NPs de Si con 40 minutos de reacción, el  $V_{OC}$  mejoró de 0.536 V a 0.540 V, el  $J_{SC}$  aumentó de  $34.13 mA/cm^2$  a  $38.12 mA/cm^2$  y el  $FF$  disminuyó de 63.66% a 62.31%, se observó que el  $PCE$  aumentó de 11.66% a 12.82% para una mejora general del  $PCE$  de 9.9%. Las NPs de Si sintetizadas con 2.0 mL de APTES tuvieron la mayor influencia en la mejora del  $PCE$  de todas las celdas solares probadas. Los resultados observados están de acuerdo con los valores experimentales informados en otros lugares [51, 52]. En todos los casos, la mayor mejora se observa

en el valor de  $J_{SC}$ , que está directamente relacionado con los incrementos de absorción de fotones debido a la presencia de la capa de nanopartículas de Silicio. Los promedios de los parámetros de rendimiento de las celdas solares de cada conjunto se enumeran en la tabla 5.2.

Desempeño de Celda Solar	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$PCE(\%)$
Celda Solar	0.532	33.42	66.87	11.90
Celda Solar + NPs de Si 2.0 mL de APTES	0.536	38.28	65.20	13.37
Celda Solar	0.528	33.99	67.19	12.06
Celda Solar + NPs de Si 0.1 M de AS	0.538	37.90	65.26	13.32
Celda Solar	0.536	34.13	63.66	11.66
Celda Solar + NPs de Si con 40 minutos de reacción	0.540	38.12	62.31	12.82

Tabla 5.2: Parámetros del desempeño de las celdas solares de Silicio antes y después del uso de las NPs Si.

## 5.2. Nanopartículas de Silicio embebidas en Óxido de Zinc (SiQDs-ZnO)

### 5.2.1. Espectroscopía UV-Visible

Los espectros de absorción Uv-vis de las películas de ZnO con nanopartículas de Silicio embebidas se midieron usando un espectrómetro Perkin Elmer UV/Vis/NIR Lambda 19. En la figura 5.23 a) podemos observar el espectro de absorción de la película de ZnO puro. En las figuras 5.24 a), 5.25 a) y 5.26 a) se muestran los espectros de absorción de las películas con NPs Si, la cual disminuyó con la incorporación de estas partículas, esta reducción se puede atribuir al aumento de la dispersión de fotones por defectos creados por medio de la interacción de las NPs Si con la red cristalina del ZnO [53].

### 5.2.2. Estimación de Ancho de Banda Prohibida utilizando el Método de Tauc

Empleando el método de Tauc y los espectros de absorción de las películas de óxido de Zinc sin y con nanopartículas de Silicio embebidas, podemos estimar el ancho de banda prohibida, utilizando el mismo procedimiento empleado con las NPs Si solas. En la figura 5.23 b) se muestra el valor calculado del ancho de banda prohibida directa de la película de óxido de Zinc. Un incremento en el ancho de banda prohibida de 3.35 eV a 3.55 eV se obtuvo con la adición de las nanopartículas de Silicio como se presentan en las figuras 5.24 b), 5.25 b) y 5.26 b). Estas variaciones de anchos de banda pueden ser relacionados con el efecto Burstein-Moss que ocurre en semiconductores degenerados [54]. En la tabla 5.3 se enlistan los valores de energía de banda prohibida de cada uno de los depósitos, en el cual se puede observar que a mayor porcentaje de NPs Si mayor  $E_g$ .

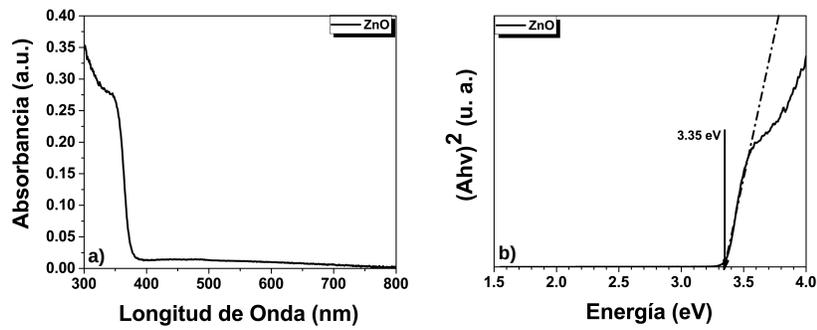


Figura 5.23: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de ZnO.

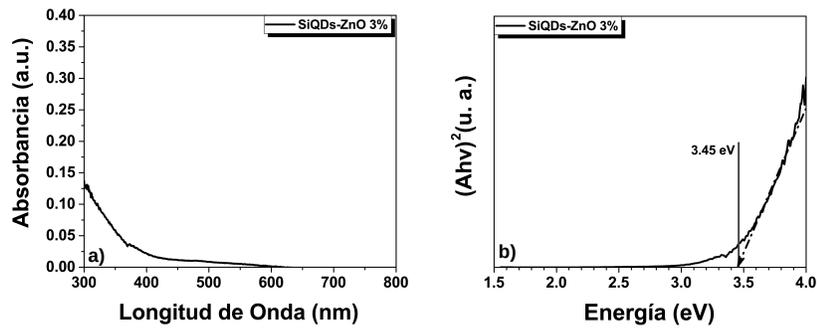


Figura 5.24: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de SiQDs-ZnO 3%.

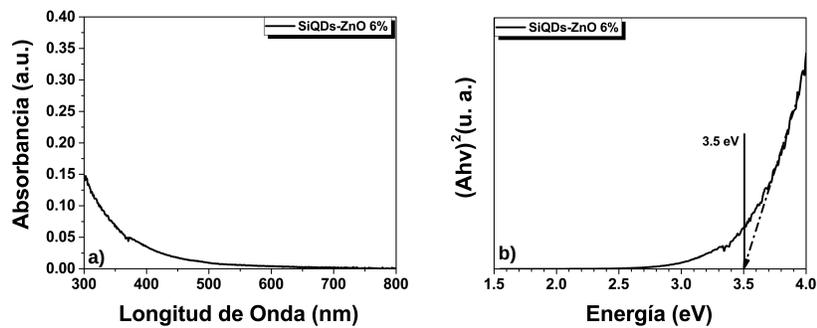


Figura 5.25: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de SiQDs-ZnO 6%.

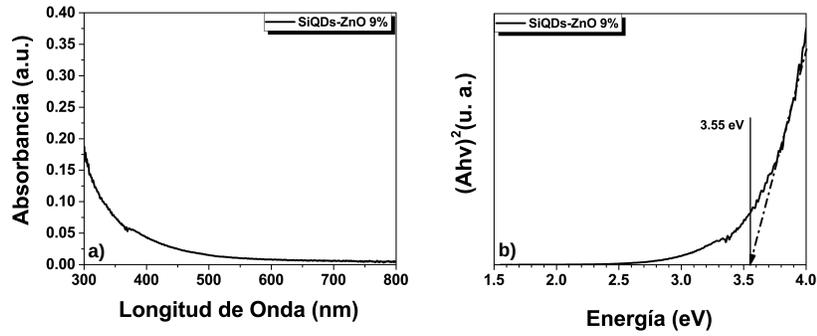


Figura 5.26: Espectro de absorción (a) y estimación de ancho de banda prohibida (b) de SiQDs-ZnO 9%.

Muestra	Eg (eV)
ZnO	3.35
SiQDs-ZnO 3 %	3.45
SiQDs-ZnO 6 %	3.50
SiQDs-ZnO 9 %	3.55

Tabla 5.3: Porcentaje de NPs de Si en películas de ZnO vs Ancho de Banda Prohibida.

### 5.2.3. Concentración de Portadores de Carga

La concentración de portadores (ecuación 5.4) fueron estimados utilizando la ecuación de Burstein-Moss 5.2.

$$\Delta E_{BM} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (5.2)$$

$$N = \frac{\left(\frac{\Delta E_{BM}(2m_e^*)}{\hbar^2}\right)^{3/2}}{3\pi^2} \quad (5.3)$$

donde:  $\Delta E_{BM}$  es el corrimiento de Burstein Moss,  $\hbar$  constante de Planck reducida, N concentración de portadores y masa efectiva de electrones  $m_e^*/m_0=0.52$  para películas que contengan menos de 1.5 % de Silicio y 0.34 para otras concentraciones, valores utilizados por Clatot et al. [55]. La figura 5.27 muestra ancho de banda prohibida vs porcentaje de Silicio vs concentración de portadores de carga en las películas de ZnO.

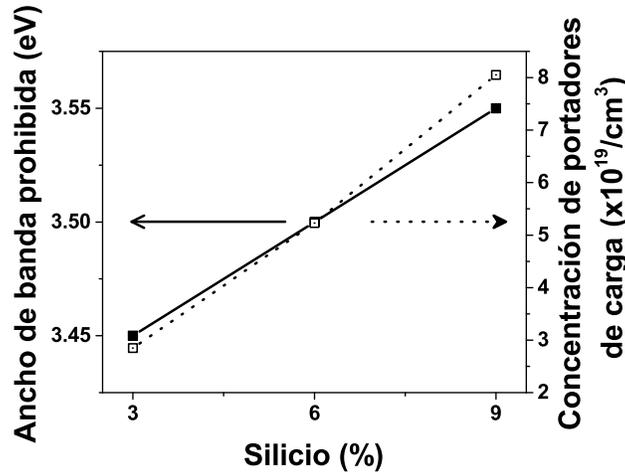


Figura 5.27: Ancho de banda prohibida vs porcentaje de Silicio vs concentración de portadores de carga.

Muestra	Concentración de portadores de carga ( $\times 10^{19}/\text{cm}^3$ )
SiQDs-ZnO 3 %	2.84
SiQDs-ZnO 6 %	5.22
SiQDs-ZnO 9 %	8.05

Tabla 5.4: Porcentaje de Silicio en las películas de ZnO vs Concentración de portadores de carga.

### 5.2.4. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Las respuestas fotoluminiscentes a temperatura ambiente de las películas de ZnO sin y con nanopartículas de Silicio embebidas se obtuvieron usando un Láser Kimmon IK Series He-Cd de 325 nm. En la figura 5.28 a) podemos observar el espectro de fotoluminiscencia del óxido de Zinc que consiste de dos bandas de emisión. Una en la región del ultravioleta (UV) localizada en 374 nm y corresponde a la banda cerca del borde de emisión (NBE) la cual es atribuida a los estados excitónicos, la otra banda en la región del visible centrada en 544 nm y es debido a los defectos estructurales y/o vacancias (DBE) [56]. Al incorporar las NPs Si en el ZnO, se obtuvo una mejora en los espectros luminiscentes además de corrimientos hacia el rojo en la NBE, y hacia el azul en la DBE y una nueva emisión (SQDE) situada en 457 nm, relacionado con el nivel de interacción de las nanopartículas de Silicio con el oxígeno de la matriz de óxido de Zinc y a su vez provocando vacancias de oxígeno ( $\text{Vo}$ ) como se muestran en las figuras 5.29 a), 5.30 a) y 5.31 a).

### 5.2.5. Coordenadas cromáticas CIE1931 y análisis de pureza de color Fotoluminiscencia

Los espectros fotoluminiscentes de las muestras ZnO sin y con partículas de Silicio embebidas, se caracterizaron por sus coordenadas cromáticas de la Commission Internationale de L'Éclairage (CIE) 1931, como se muestra en las siguientes imágenes 5.28 b), 5.29 b), 5.30 b) y 5.31 b). Utilizando la ecuación aproximada de McCamy's 5.4 se calculó la temperatura de color correlacionada (CCT) de cada emisión [57, 58].

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,3n + 5520,33 \quad (5.4)$$

donde:  $n = (x - x_e)/(y - y_e)$  es la pendiente recíproca y  $(x_e = 0,332, y_e = 0,186)$  son las coordenadas del epicentro de convergencia. El óxido de zinc exhibe luz blanca de día con una CCT de 5051 K. Las muestras con 6 y 9 % de NPs Si también tienen una emisión luz blanca de día y temperaturas de 5239 K and 5259 K respectivamente. Finalmente la muestras con 9 % de nanopartículas embebidas produce luz verde y tiene una CCT 7479 K. [59]

La pureza del color (CP) se calculó utilizando la longitud de onda dominante, que se puede obtener dibujando una línea recta de la fuente estándar CIE1931 C, a través de las coordenadas de la muestra, hasta que la línea cruce el borde exterior de los puntos a lo largo del borde espectral de el diagrama cromático. La pureza del color es la media ponderada de las coordenadas  $(x, y)$  relativa a las coordenadas de la fuente estándar C y las coordenadas de la longitud de onda dominante. La siguiente expresión 5.5 se utiliza para calcularla:

$$CP = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100 \quad (5.5)$$

donde:  $(x, y)$  y  $(x_i, y_i)$  son las coordenadas de la fuente de luz y la fuente estándar CIE1931 C  $(0.3101, 0.3162)$ , respectivamente, y  $(x_d, y_d)$  son las coordenadas de la longitud de onda dominante [60]. En la tabla 5.5 se muestra una comparación de las coordenadas cromáticas CIE, la temperatura de color correlacionada, longitud de onda dominante, pureza de color y el color de emisión de ZnO, SiQDs-ZnO.

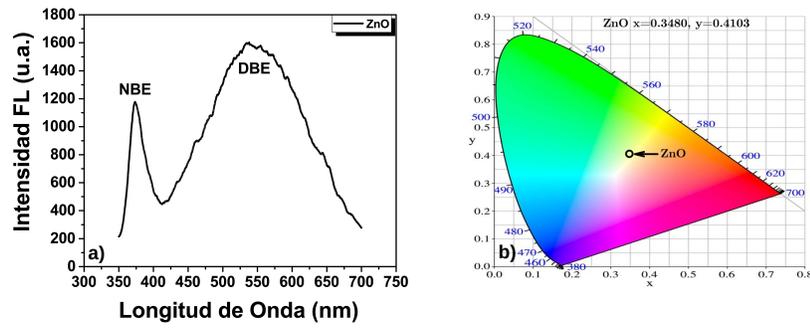


Figura 5.28: Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de ZnO.

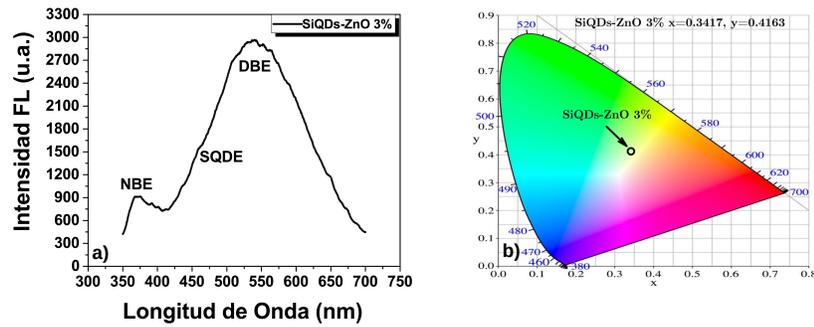


Figura 5.29: Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 3%.

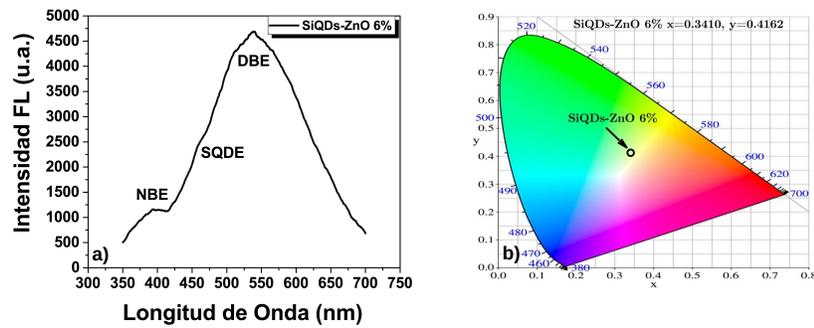


Figura 5.30: Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 6%.

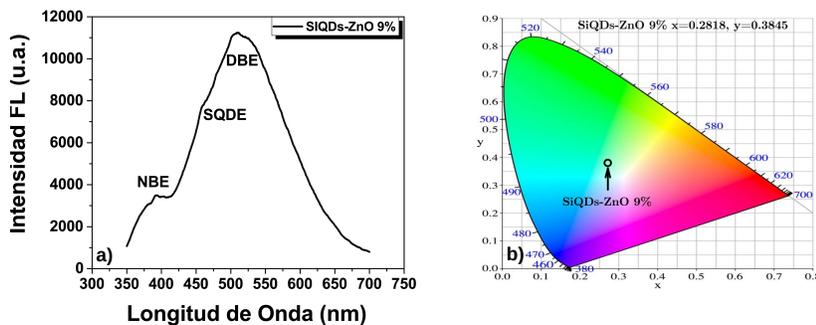


Figura 5.31: Espectro de fotoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 9%.

Muestra	Coordenadas CIE (x, y)	CCT (K)	Longitud de Onda Dominante (nm)	CP (%)	Color de Emisión
ZnO	(0.3480, 0.4103)	5051	567	35.99	Luz blanca de día
SiQDs-ZnO 3 %	(0.3417, 0.4163)	5239	563	34.99	Luz blanca de día
SiQDs-ZnO 6 %	(0.3410, 0.4162)	5259	563	34.89	Luz blanca de día
SiQDs-ZnO 9 %	(0.2718, 0.3845)	7479	513	13.98	Verde

Tabla 5.5: Comparación de las coordenadas cromáticas CIE calculadas de los espectros de fotoluminiscencia, CCT, longitud de onda dominante, CP y el color de emisión de ZnO y SiQDs-ZnO.

### 5.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las figuras 5.32 y 5.33 se observan imágenes SEM de las películas sintetizadas de ZnO y de SiQDs-ZnO, de las cuales podemos determinar que los depósitos son uniformes y libres de islas de agregados.

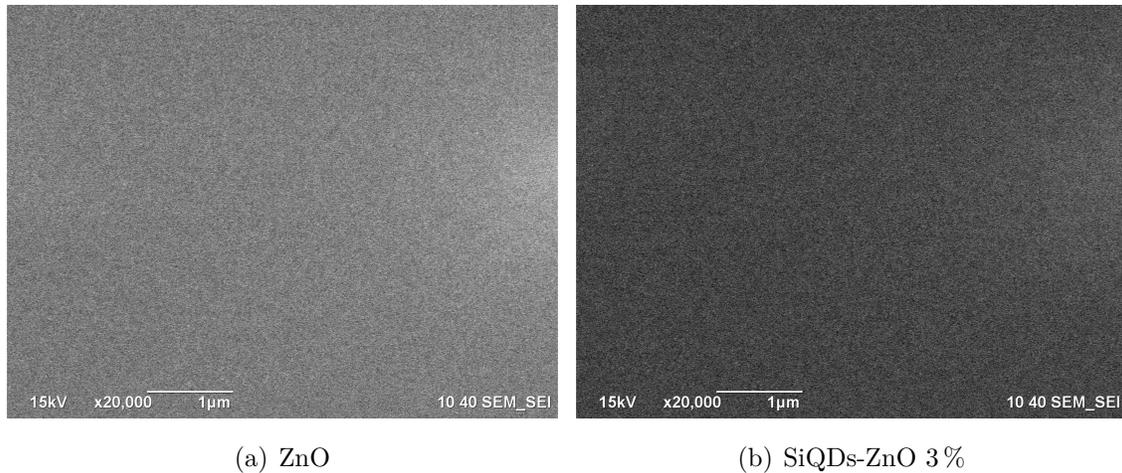


Figura 5.32: Microscopía SEM de depósitos de ZnO y SiQDs-ZnO 3%

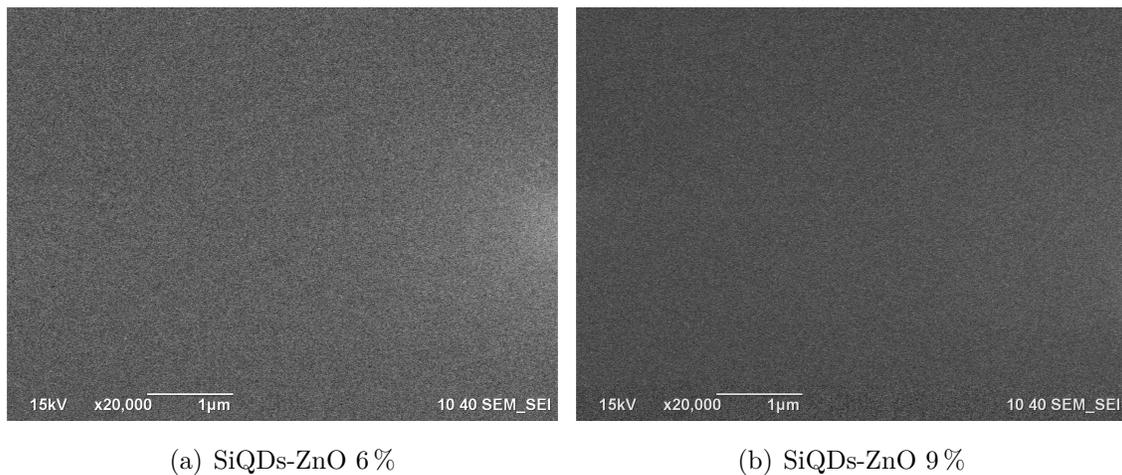


Figura 5.33: Microscopía SEM de depósitos de SiQDs-ZnO 6% y SiQDs-ZnO 9%

### 5.2.7. Catodoluminiscencia (CL)

El estudio de CL se realizó en un rango de 300-700 nm de longitud de onda. En la figura 5.34 a) podemos observar el espectro de CL de la película de ZnO que consiste en un único pico centrado en 377 nm correspondiente a la banda cercana al borde de emisión (NBE). Las repuestas luminiscentes de los depósitos SiQDs-ZnO 3% y 6% se muestra en las figuras ?? a) y ?? a) donde podemos apreciar un pico amplio que comprende desde 300 - 600 nm donde se ven tres contribuciones una centrada en 377 nm correspondiente a la NBE ubicada en la región ultravioleta (UV) y otras dos en el espectro visible, alrededor de 425 nm (emisión azul SQDE) y 490 nm (emisión verde DBE, las cuales se puede atribuir a vacancias de zinc y oxígeno respectivamente [61], como resultado de la incorporación de las nanopartículas

de Silicio. El espectro CL del depósito con 9% de Silicio se muestra en la figura ?? a), donde se pueden observar los mismos 3 picos de las muestras con 3% y 6%, pero con una mayor intensidad en la contribución DBE debida a las vacancias de oxígeno, lo cual se podría vincular con una mayor interacción de las nanopartículas de Silicio con el oxígeno presente en la matriz de ZnO.

### 5.2.8. Coordenadas cromáticas CIE1931 y análisis de pureza de color Catodoluminiscencia

Los espectros de catodoluminiscencia de las muestras de ZnO y SiQDs-ZnO, se caracterizaron por sus coordenadas cromáticas de la Commission Internationale de L'Éclairage (CIE) 1931, utilizando la ecuación aproximada de McCamy's se calculó la temperatura de color correlacionada (CCT) de cada emisión. Como se muestra en las figuras 5.34 b), 5.35 b), 5.36 b) y 5.37 b) todos los depósitos exhiben luz blanca fría cercana a la fuente de luz blanca estándar CIE1931 C ( $0.3101, 0.3162$ ). En la tabla 5.6 se muestra una comparación de las coordenadas cromáticas CIE calculadas de los espectros de CL, la temperatura de color correlacionada, y el color de emisión de ZnO, SiQDs-ZnO.

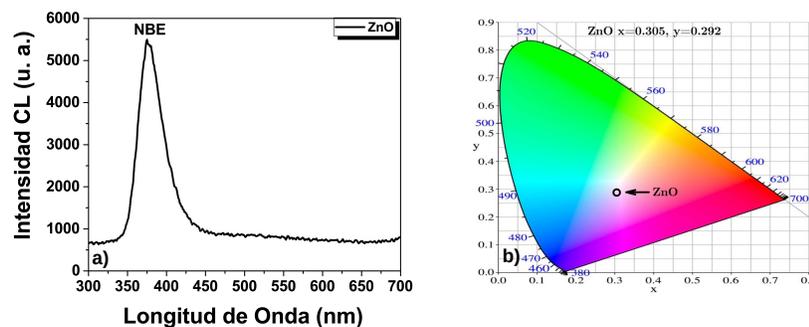


Figura 5.34: Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de ZnO.

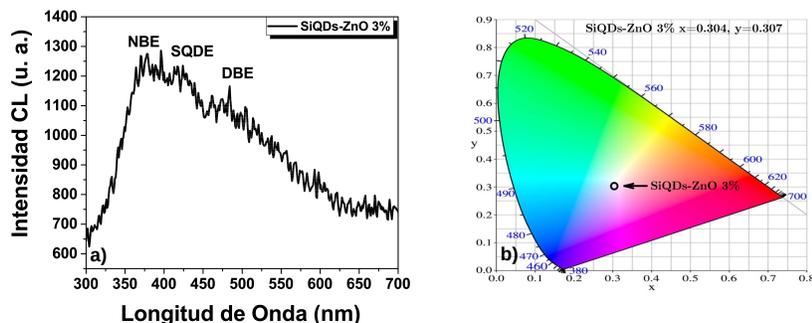


Figura 5.35: Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 3%.

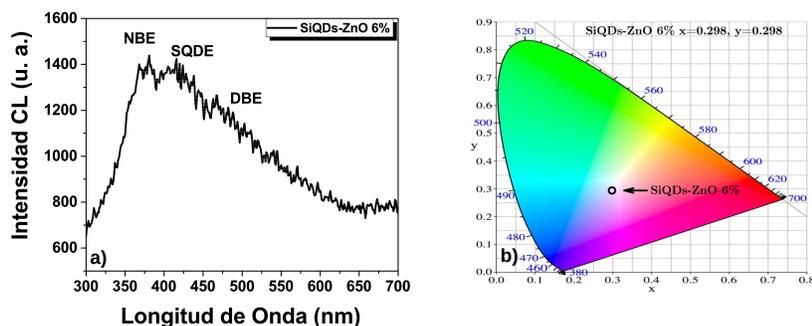


Figura 5.36: Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 6%.

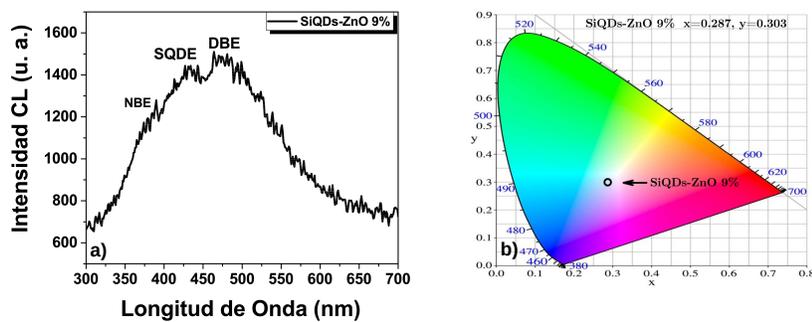


Figura 5.37: Espectro de catodoluminiscencia (a) y coordenadas cromáticas (b) de SiQDs-ZnO 9%.

Muestra	Coordenadas CIE (x, y)	CCT (K)	Longitud de Onda Dominante (nm)	CP (%)	Color de Emisión
ZnO	(0.3050, 0.2920)	7494	<380	—	Luz blanca fría
SiQDs-ZnO 3%	(0.3040, 0.3070)	7294	470	3.5	Luz blanca fría
SiQDs-ZnO 6%	(0.2980, 0.2980)	7929	470	6.9	Luz blanca fría
SiQDs-ZnO 9%	(0.2870, 0.3030)	8692	477	9.1	Luz blanca fría

Tabla 5.6: Comparación de las coordenadas cromáticas CIE calculadas de los espectros de catodoluminiscencia, CCT, longitud de onda dominante, CP y el color de emisión de ZnO y SiQDs-ZnO.

### 5.2.9. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Los estados químicos de las películas fueron determinados por Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X usando un espectrómetro Perkin Elmer Phi 5100 equipado de una fuente no-monocromática de magnesio  $K\alpha$  (1253,6 eV). La energía de paso de la operación era 18 eV y el pico principal de C  $1s$  situado en 284,8 eV fue utilizado para la calibración de la energía.

En la figura 5.38 podemos observar los espectros de foto emisión  $Si2p$  de las películas de ZnO y SiQDs-ZnO. Todas las muestras, a excepción de la película de ZnO, muestran dobletes situados en 101.24 eV, 101.93 eV y 102,69 eV que corresponden a las señales  $Si^{2+}$ ,  $Si^{+3}$  y  $Si^{4+}$ , respectivamente. La presencia de estos estados de oxidación pueden estar relacionados con defectos [62].

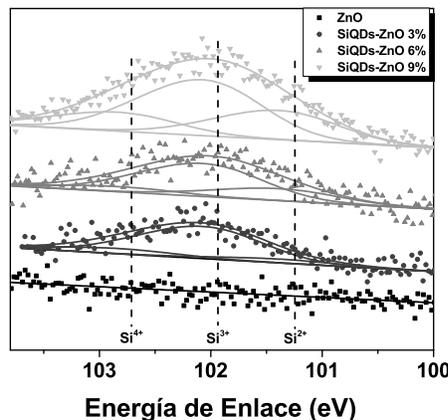


Figura 5.38: Espectros de foto emisión  $Si2p$  de las películas de ZnO y SiQDs-ZnO.

### 5.2.10. Difracción de Rayos X (XRD)

La figura 5.39 muestra los patrones de XRD de las películas ZnO y SiQDs-ZnO. La estructura cristalina de la ZnO corresponde a la fase hexagonal (JCPDS Card No. 00-036-1451). Los picos de XRD ubicados a  $31,6^\circ$ ,  $34^\circ$  y  $36,1^\circ$  relacionados con los planos cristalográficos (100), (002) y (101) se obtuvieron. Para muestras de 3%, 6% y 9% de volumen de silicio, el patrón XRD exhibe una disminución de la intensidad y pérdida de cristalinidad. Según Sorar et al. [63], la alta incorporación de silicio en el ZnO, deteriora la estructura cristalina. Además, se puede obtener una disminución de la intensidad de los planos cristalográficos. En comparación con los resultados presentados aquí, se observó una reducción de la intensidad en los picos de XRD en todas las muestras de SiQDs-ZnO. Estos últimos resultados podrían asociarse con la mejora en la respuesta fotoluminiscente, específicamente a la emisión de la banda de defectos. Como resultado, la principal causa de la degradación en la estructura cristalina de la ZnO es la formación de defectos debidos a las vacantes de oxígeno.

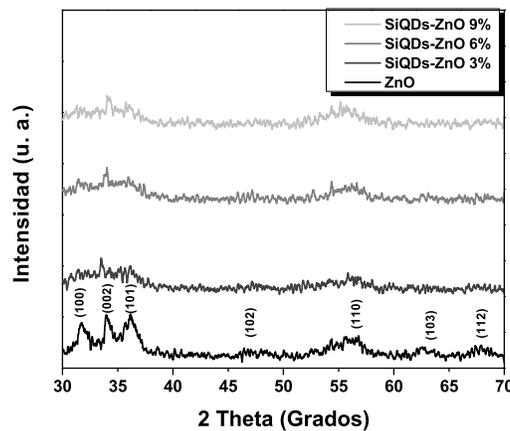


Figura 5.39: Patrones XRD de la películas ZnO y SiQDs-ZnO.

### 5.2.11. Caracterización Eléctrica de Celdas Solares con recubrimiento de ZnO y SiQDs-ZnO

Para la caracterización de la eficiencia de celdas solares comerciales ( $2 \times 4 \text{ cm}$ ), se depositaron los cuatro diferentes recubrimientos por centrifugación en el lado de la ventana de la celda solar. Para ello, se dispersaron  $180 \mu\text{L}$  del material con una velocidad angular de 4000 RPM durante 60 segundos como se muestra en la figura 5.40. Las curvas de voltaje y corriente de los dispositivos se midieron antes y después de la adición de los recubrimientos

anteriormente descritos en condiciones estándar (Temperatura de la celda: 25°C, irradiancia de  $1000 \text{ W/m}^2$  bajo un filtro Air Mass 1.5G) . En todos los casos, la utilización de ZnO y SiQDs-ZnO mejoró el rendimiento de las celdas solares. En general, la  $J_{sc}$  tuvo una mejora más pronunciada que  $V_{oc}$ , como se muestra en las siguientes figuras 5.41, 5.42, 5.43 y 5.44.

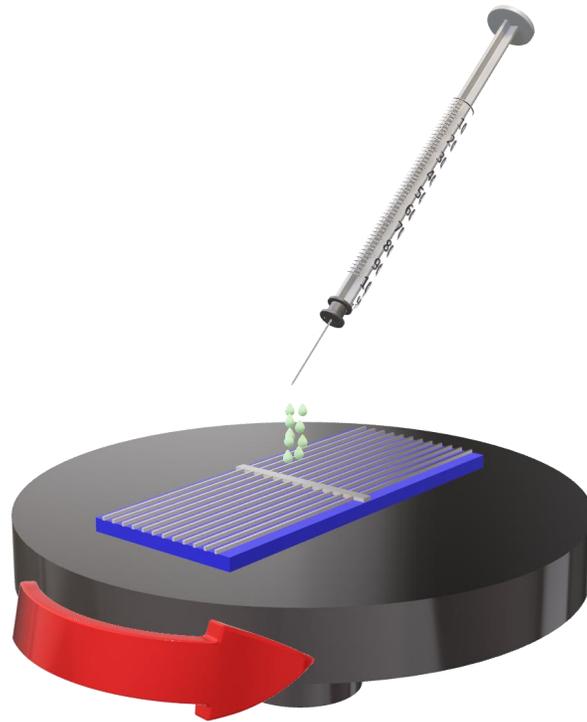


Figura 5.40: Diagrama esquemático del proceso de depósito de las nanopartículas de Silicio sobre celdas solares comerciales.

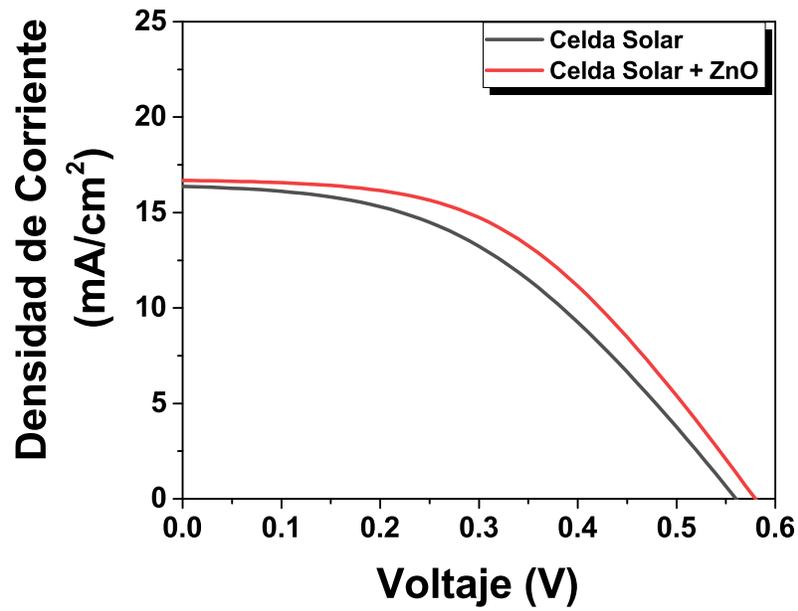


Figura 5.41: Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de ZnO.

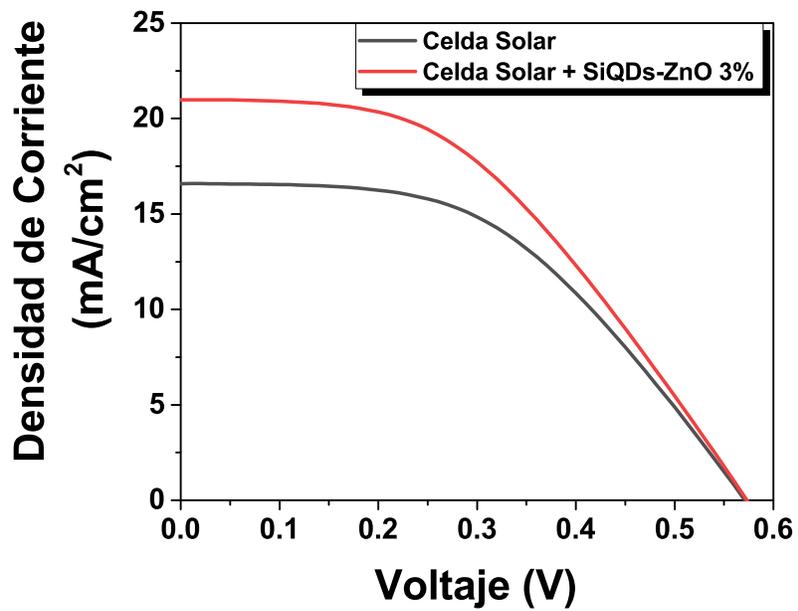


Figura 5.42: Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de SiQDs-ZnO 3%.

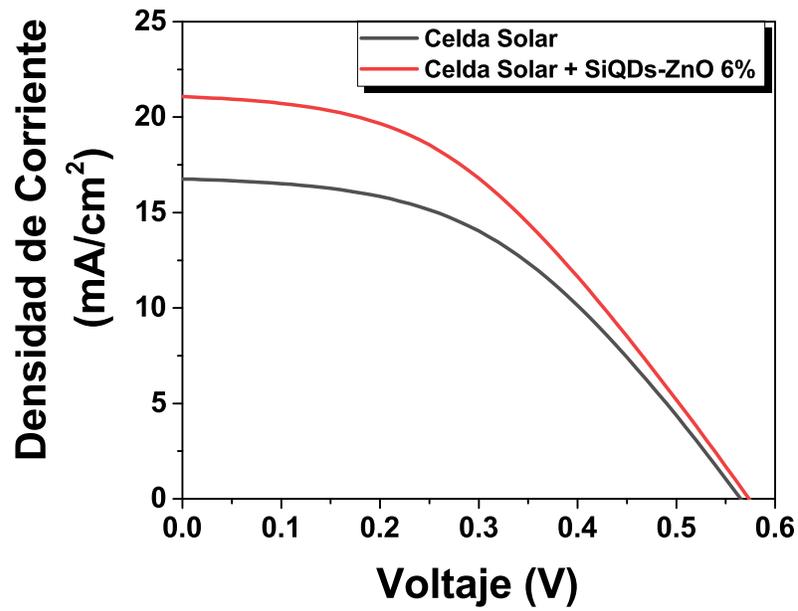


Figura 5.43: Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de SiQDs-ZnO 6%.

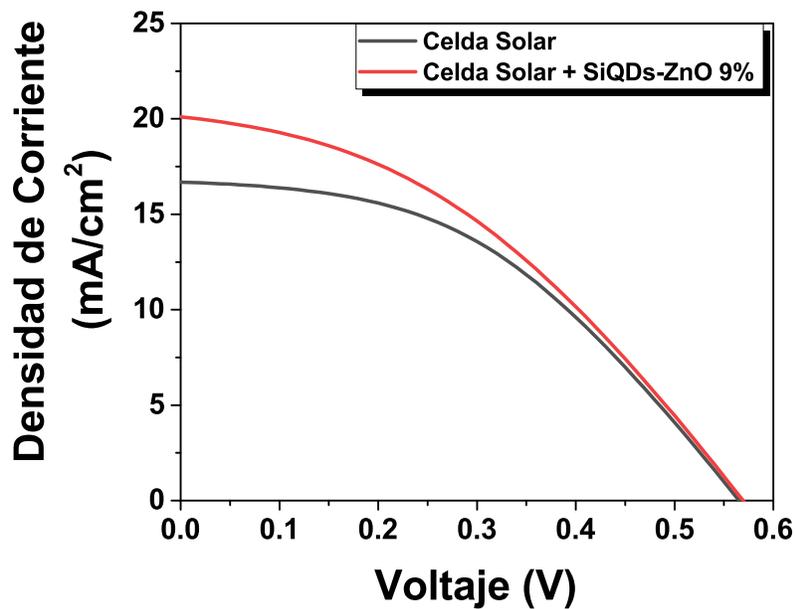


Figura 5.44: Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de SiQDs-ZnO 9%.

La aplicación de estos recubrimientos nanoestructurados en los dispositivos fotovoltaicos

da como resultado en incrementos de las eficiencias de conversión de radiación solar en corriente eléctrica. El mayor incremento se obtuvo al incorporar SiQDs-ZnO 6 %, donde el  $V_{OC}$  aumento de 0.562 V a 0.572 V, la  $J_{SC}$  pasó de  $16.74 \text{ mA/cm}^2$  a  $21.07 \text{ mA/cm}^2$  y a pesar que el  $FF$  disminuyó de 46.04 % a 42.28 %, en conjunto de estos parámetros se llegó a una mejora de la  $PCE$  del 4.33 % a 5.09 % para una mejora general del 17.58 %. Para la celda solar que se recubrió solo con ZnO, el  $V_{OC}$  aumentó de 0.570 V a 0.580 V, la  $J_{SC}$  también aumentó de  $16.3 \text{ mA/cm}^2$  a  $16.67 \text{ mA/cm}^2$  y el  $FF$  aumentó de 44.86 % a 47.99 %, lo que representa un aumento general de 4.16 % a 4.64 % en el  $PCE$  para una mejora general del  $PCE$  del 11.37 %. Al utilizar SiQDs-ZnO 3 %, el  $V_{OC}$  se conservó en 0.570 V, el  $J_{SC}$  aumentó de  $16.58 \text{ mA/cm}^2$  a  $20.98 \text{ mA/cm}^2$  y el  $FF$  disminuyó de 48.86 % a 45.09 %, se observó que el  $PCE$  aumentó de 4.61 % a 5.39 % para una mejora general del  $PCE$  de 16.73 %. Para finalizar se utilizó el recubrimiento SiQDs-ZnO 9 % el  $V_{OC}$  incremento de 0.562 V a 0.566 V, la  $J_{SC}$  mejoró de  $16.68 \text{ mA/cm}^2$  a  $20.10 \text{ mA/cm}^2$  y el  $FF$  disminuyó de 44.32 % a 38.99 %, con lo cual se obtuvo un aumento de 4.15 % a 4.43 % de  $PCE$  y una mejora general del 6.75 %. Los parámetros de rendimiento de las celdas solares de cada recubrimiento se muestran en la tabla 7.6.

Desempeño de Celda Solar	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$PCE(\%)$
Celda solar	0.570	16.30	44.86	4.16
Celda solar + ZnO	0.580	16.67	47.99	4.64
Celda solar	0.570	16.58	48.86	4.61
Celda solar + SiQDs-ZnO 3 %	0.570	20.98	45.09	5.39
Celda solar	0.570	16.74	45.39	4.33
Celda solar + SiQDs-ZnO 6 %	0.570	21.07	42.42	5.09
Celda solar	0.570	16.68	43.70	4.15
Celda solar + SiQDs-ZnO 9 %	0.570	20.10	38.71	4.43

Tabla 5.7: Parámetros del desempeño de las celdas solares de Silicio antes y después del uso de ZnO y SiQDs-ZnO.

---

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se logro sintetizar nanopartículas de silicio con diferentes diámetros y propiedades ópticas variando los parámetros de síntesis. Se utilizaron como recubrimientos de celdas solares de investigación, con las cuales se logro aumentar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. El mejor resulta se obtuvo con las nanopartículas con 2.00 mL de APTES, donde el  $V_{OC}$  aumentó de 0.532 V a 0.536 V, la  $J_{SC}$  pasó de  $33.42 \text{ mA/cm}^2$  a  $38.28 \text{ mA/cm}^2$ , el  $FF$  disminuyó de 66.87 % a 65.20 %, con lo cual se obtuvo un mejora en la eficiencia de 11.90 % a 13.37 % con lo cual se alcanzó una mejora general del 12.4 %.

Se sintetizó óxido de zinc con diferentes porcentajes de nanopartículas de silicio embebidas (SiQDs-ZnO) por la técnica de sol-gel spin coating. Se obtuvo un mejora significativa en la respuesta luminiscente y emisiones sintonizables del ZnO, en relación a la cantidad de silicio presente. Este material se utilizó como recubrimientos en celdas solares comerciales teniendo como resultados aumentos en la eficiencia. El mayor incremento se obtuvo al incorporar SiQDs-ZnO 6 %, donde el  $V_{OC}$  aumento de 0.562 V a 0.572 V, la  $J_{SC}$  pasó de  $16.74 \text{ mA/cm}^2$  a  $21.07 \text{ mA/cm}^2$  y a pesar que el  $FF$  disminuyó de 46.04 % a 42.28 %, en conjunto de estos parámetros se llevo a una mejora de la eficiencia del 4.33 % a 5.09 % para una mejora general del 17.58 %.



# Capítulo 7

## Apéndices

### 7.1. Publicaciones

PowerMEMS 2016 IOP Publishing  
Journal of Physics: Conference Series 773 (2016) 012087 doi:10.1088/1742-6596/773/1/012087

#### Enhancing the power conversion efficiency of solar cells employing down-shifting silicon quantum dots

R Lopez-Delgado<sup>1,2</sup>, H J Higuera-Valenzuela<sup>2</sup>, A Zazueta-Raynaud<sup>1,2</sup>, A Ramos<sup>3</sup>, J E Pelayo<sup>1,4</sup>, D Berman<sup>2,3</sup>, M E Álvarez-Ramos<sup>2</sup> and Arturo Ayon<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>MEMS Research Lab, Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX, 78249, USA.

<sup>2</sup>Departamento de Física, <sup>3</sup>Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son, 83000, México.

<sup>4</sup>Centro de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jal, 44430, México.

Corresponding author email: Rosendo.lopezdelgado@utsa.edu

**Abstract.** We report the synthesis and characterization of silicon quantum dots that exhibit down-shifting, photo luminescent characteristics. We also discuss the fabrication and characterization of single crystal Silicon (c-Si) Solar cells with and without the influence of the previously mentioned QDs. The incorporation of these nanostructures triggers improvements in the performance of the fabricated photovoltaic devices, especially in the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) and short circuit current density ( $J_{sc}$ ). Specifically, the experimental results showed increments in the  $V_{oc}$  from 532.6 to 536.2 mV and in the  $J_{sc}$  from 33.4 to 38.3 mA/cm<sup>2</sup>. The combined effect of those improved  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  values led to an increment in the power conversion efficiency (PCE) from 11.90 to 13.37%. This increment represents an improvement of the order of 12.4% on the power conversion efficiency of this type of solar cells. The observed results could be conducive to promoting the proliferation of photovoltaic structures.

#### 1. Introduction.

Even though the wavelength distribution of the solar spectrum extends from the infrared (2500 nm) to the ultraviolet (280 nm) one of the major problems in solar energy conversion is the relatively small absorption range of the materials employed in solar cells [1-4]. The underlying reason is that in principle only photons with energy greater than the bandgap can be absorbed by the material leading to the loss of relatively low energy photons. But even photons with energies much larger than the bandgap have a non-negligible probability of interacting with crystal phonons, in a process referred to as thermalization, rather than producing electron-hole pairs [3].

These fundamental losses can be ameliorated by the utilization of luminescent materials. To promote the absorption of low energy photons, near and below the bandgap, particles with up-conversion properties can be employed [5, 6]. On the other hand, in the case of energetic photons that contribute to thermalization, the alternative is to employ down-shifting materials, such as silicon quantum dots (Si-QDs) [7-9], able to emit lower energy photons that fall within the range of absorption by the underlying solar cell.

## Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots

Rosendo Lopez-Delgado<sup>1,2</sup> · H. J. Higuera-Valenzuela<sup>2</sup> · A. Zazueta-Raynaud<sup>1,2</sup> ·  
A. Ramos-Carrasco<sup>3</sup> · J. E. Pelayo<sup>1,4</sup> · D. Berman-Mendoza<sup>2,3</sup> ·  
M. E. Álvarez-Ramos<sup>2</sup> · Arturo Ayón<sup>1</sup>

Received: 21 July 2016 / Accepted: 4 April 2017  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

**Abstract** We report the synthesis and characterization of silicon quantum dots (Si-QDs) that exhibit down-shifting, photo-luminescent characteristics, and the dependence of luminescent characteristics on sodium L-ascorbate, APTES and the reaction time. The synthesized silicon nanostructures were observed to absorb UV photons and subsequently reemit in a broad visible region extending from 450 to 650 nm. The incorporation of these nanostructures as a photon down-shifting layer on solar cells triggered improvements in the performance of the fabricated photovoltaic devices, especially in the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) and short circuit current density ( $J_{sc}$ ). Specifically, the experimental results showed increments in the  $V_{oc}$  from 532.6 to 536.2 mV and in the  $J_{sc}$  from 33.4 to 38.3 mA/cm<sup>2</sup>. The combined effect of those improved  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  values led to an increment in the power conversion efficiency (PCE) from 11.9 to 13.4%. This increment represents an improvement of the order of 12.4% on the power conversion efficiency on the silicon solar cells employed. The observed results could be conducive to promoting the proliferation of photovoltaic structures. Additionally, we

discuss the fabrication and characterization of the single crystal Silicon (c-Si) Solar cells employed in this exercise.

### 1 Introduction

In recent years, there has been a widespread effort to improve the power conversion efficiency of photovoltaic devices by different methods including surface nanotexturization, antireflection coatings and surface passivation schemes, among others. However, even though the wavelength distribution of the solar spectrum extends from the infrared (2500 nm) to the ultraviolet (280 nm) one of the major shortcomings in the energy conversion from sunlight is the relatively limited absorption range of the materials employed in solar cell manufacturing (Hirst and Ekins-Daukes 2011; Huang et al. 2013; Richards 2006; Scholes et al. 2011). The underlying reason is that in principle only photons with energy greater than the bandgap can be absorbed by the material leading to the loss of relatively low energy photons. But even photons with energies much larger than the bandgap have a non-negligible probability of interacting with vibrational modes or crystal phonons, in a process referred to as thermalization, rather than producing electron-hole pairs (Huang et al. 2013). These fundamental losses can be ameliorated by the utilization of luminescent materials. To promote the absorption of low energy photons, near and below the bandgap, particles with up-conversion properties can be employed (Qu et al. 2016; Van Der Ende et al. 2009). This effect can be succinctly described as the absorption of low energy photons and the emission of higher energy photons that can promote the formation of electron-hole pairs in the substrate employed. On the other hand, in the case of energetic photons that contribute to thermalization, the alternative is to employ down-shifting

✉ Rosendo Lopez-Delgado  
rosendo.lopezdelgado@utsa.edu

<sup>1</sup> MEMS Research Lab, Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX 78249, USA

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, SON, Mexico

<sup>3</sup> Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, SON, Mexico

<sup>4</sup> Centro de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, 44430 Guadalajara, JAL, Mexico

Figura 7.2: Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots.

Materials Letters 228 (2018) 157–159

Contents lists available at ScienceDirect



**Materials Letters**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mlblue](http://www.elsevier.com/locate/mlblue)



---

**Featured Letter**

## Novel two-stage method for the synthesis of silicon quantum dots embedded on ZnO matrix



H.J. Higuera-Valenzuela<sup>a,\*</sup>, F. Romo-García<sup>a</sup>, D. Cabrera-German<sup>c</sup>, A. Ramos-Carrasco<sup>b</sup>,  
R. Rosas-Burgos<sup>a</sup>, R. García-Gutiérrez<sup>b</sup>, O.E. Contreras<sup>d</sup>, D. Berman-Mendoza<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física, Universidad de Sonora (UNISON), C.P. 83000 Sonora, Mexico  
<sup>b</sup>Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora (UNISON), C.P. 83000 Sonora, Mexico  
<sup>c</sup>Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora (UNISON), C.P. 83000 Sonora, Mexico  
<sup>d</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 22800 Ensenada, Baja California, Mexico

---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
Received 24 January 2018  
Received in revised form 18 May 2018  
Accepted 27 May 2018  
Available online 28 May 2018

*Keywords:*  
Sol-gel  
Photoluminescence  
Zinc oxide  
Solar cells  
Down-shifting  
Silicon quantum dots

**ABSTRACT**

At the present work, a novel two-stage method for the synthesis of zinc oxide (ZnO) films with silicon quantum dots embedded (SiQDs-ZnO) is reported. The experimental procedure consisting on ZnO matrix produced by the sol-gel technique and silicon quantum dots (Si-QDs) synthesized by a green synthesis is described. The incorporation of the Si-QDs on the ZnO films was obtained by spin coating followed by a post-deposition air annealing at 400 °C. The XPS results show that the Si-QDs were successfully embedded in the ZnO matrix. The effect of the tunable bandgap (E<sub>g</sub>) of the ZnO with the addition of Si-QDs was obtained which is consistent with the Burstein-Moss effect. The enhancement of the photoluminescence (PL) of the ZnO films with the increment of Si content is presented.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

---

### 1. Introduction

Zinc oxide is a broad bandgap (3.4 eV) II–VI semiconductor material with optical transparency in the visible range [1]. ZnO has potential applications in optoelectronic devices such as solar cells, light emitting diodes, laser diodes and acoustic-optical devices.

There are different techniques to synthesize ZnO, like r. f. magnetron sputtering, molecular-beam epitaxy, pulsed laser deposition, chemical-vapor deposition and sol-gel process [2,3].

Si-QDs can be made by a variety of routes, which may be classified roughly as chemical or physical. Physical routes generally involve high-temperature and/or vacuum deposition techniques and are favored when the object is to produce small quantities of material, such as electrochemical etching and sonication [4], and Si ion implantation in a SiO<sub>2</sub> layer [5]. On the other hand, chemically synthesized tend to produce material of less well-defined composition and size, but often produce rather large amounts of material, just as micro emulsion synthesis [6], and wet chemistry techniques [7].

In general, Si-QDs synthesized by gas-phase or by electrochemical methods show orange-red luminescence, whereas those produced by liquid-phase synthesis often emit blue light despite sometimes being of similar size [8].

Currently different methods exist for the deposition of SiQDs-ZnO like pulsed laser deposition [9] and atomic layer deposition [10]. The sol-gel process used in this research has certain advantages over the aforementioned techniques; these are precise control of the size and percentage of the quantum dots, which gives better control of the PL emission.

### 2. Experimental

#### 2.1. Zinc oxide

To synthesize ZnO, the procedure followed by Esmaielzade [11] was used by modifying the synthesis temperature. In our research, it was carried out at room temperature. This process consists of dissolving zinc acetate dihydrate in ethanol solvent, and the solution is mixed with triethanolamine to stabilize the reaction, followed by a thermal treatment at 400 °C.

#### 2.2. Si-QDs embedded on ZnO films

SiQDs-ZnO were deposited on p-type silicon (1 1 1) wafer with a resistivity of 10–20 Ω/cm. The films were obtained by sol-gel

---

\* Corresponding author.  
E-mail address: [hiram.higuera@posgrado.fisica.uson.mx](mailto:hiram.higuera@posgrado.fisica.uson.mx) (H.J. Higuera-Valenzuela).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.115>  
0167-577X/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Figura 7.3: Novel two-stage method for the synthesis of silicon quantum dots embedded on ZnO matrix.

Thin Solid Films 669 (2019) 419–424

Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

ELSEVIER

Optoelectronic attenuation behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition

F. Romo-García<sup>a,b,c,e</sup>, H.J. Higuera-Valenzuela<sup>a</sup>, D. Cabrera-German<sup>b,c</sup>, D. Berman-Mendoza<sup>c</sup>, A. Ramos-Carrasco<sup>c</sup>, H. Tiznado<sup>d</sup>, G.A. Hirata<sup>d</sup>, O.E. Contreras<sup>d</sup>, R. Garcia-Gutierrez<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico  
<sup>b</sup> Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico  
<sup>c</sup> Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico  
<sup>d</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 2681, C. P. 22800, Ensenada, Baja California, Mexico  
<sup>e</sup> SMARTER-Lab Nucleus for Research & Divulgence, A.C., Blvd. Eusebio Francisco Kino No. 848, C.P. 83150, Hermosillo, Sonora, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:  
 ZnO  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Nanolaminates  
 ALD  
 Optoelectronic attenuator

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) and aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanolaminates deposited in a homemade Atomic Layer Deposition (ALD) system are presented. In this work, three samples with a multi-film structure formed by four Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO bi-layers of 20 nm were synthesized by thermal ALD. To analyze the optoelectronic response, the thickness of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was varied at 1%, 3% and 5% of the total bi-layer width for each sample. A curve of saturation was performed by means of spectroscopic ellipsometry to determine the dose time for the precursors. As a result, the synthesis of ZnO films was obtained using 50 ms for Diethylzinc dosification. To estimate the thickness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers of the nanolaminates, X-ray photoelectron spectroscopy was used. To characterize the optical response of the samples, room temperature cathodoluminescence spectra were obtained from different multilayer structures. The attenuation of the luminescence was related to the integration of the aluminum oxide on the nanolaminates. As a result, a correlation between the reduction of the luminescence intensity of the multilayer and the increment of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer thickness was demonstrated. The accurate control on the deposition of thin films makes this process a suitable method to be used in the optoelectronic industry as a precise coating technique with attenuation applications.

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a transparent semiconductor that has emerged as a strong candidate in optoelectronic applications. ZnO has a wide band gap (3.3 eV), high exciton binding energy (60 meV), and shows an n-type behavior at room temperature [1]. The nanostructured materials have gained interest due to their applications in electronics. There are many methods for the synthesis of low-dimensional ZnO particles, such as nanotubes [2], nanowires [3], nanorods [4], and nanolaminates [5]. These multilayers possess better properties than single materials on their own. The periodical structure of the multilayers results in an improvement of mechanical properties [6], a high dielectric constant [7], electrical [8] and optical [9] features. In order to enhance the quality of these multi-structures, such as a uniform surface and an inter-diffusion between layers, high precision in the growth control is required. In other works, multilayers have been applied on electronic devices such as thin film transistors [10], photodetectors [11] and solar cells [12]. Particularly, zinc oxide and aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanolaminates have been synthesized by Pulsed Laser Deposition [13], Atomic Layer Deposition (ALD) [14,15], and others. The ALD technique has a precise thickness control at sub-nanometric and atomic monolayer level. The self-limiting saturation of the method provides a uniform coating of the surfaces. This method allows the formation of alloys using individual surface reactions. Based on the numbers of cycles, the control of the composition on the alloy can be obtained by this technique [16]. This work reports the optoelectronic attenuation effect on the ZnO emission through the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanolaminates that resulted by using cathodoluminescence spectroscopy. The luminescence of the nanolaminates excited by a high energy electron beam only presents the ZnO free-defects emission. As a result, the band to band emission of the ZnO was obtained at 3.28 eV (377 nm) at room temperature. Therefore, the incorporation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer into the nanolaminates does not cause any shift on the wavelength of the ZnO emission. A correlation between the attenuation of the luminescence of the zinc oxide and the thickness

\* Corresponding author at: Departamento de Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico.  
 E-mail address: [frank.romo@umison.mx](mailto:frank.romo@umison.mx) (F. Romo-García).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.026>  
 Received 22 November 2017; Received in revised form 1 November 2018; Accepted 14 November 2018  
 Available online 15 November 2018  
 0040-6090/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Figura 7.4: Optoelectronic attenuation behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition.

## 7.2. Patente

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)  
 (19) World Intellectual Property Organization  
 International Bureau

(43) International Publication Date  
 6 October 2016 (06.10.2016)

(10) International Publication Number  
**WO 2016/161340 A1**

WIPO | PCT

(51) International Patent Classification:  
*H01L 31/055* (2014.01) *H01L 31/0216* (2014.01)  
*H01L 31/048* (2014.01)

(21) International Application Number:  
 PCT/US2016/025660

(22) International Filing Date:  
 1 April 2016 (01.04.2016)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
 62/141,596 1 April 2015 (01.04.2015) US

(72) Inventors; and  
 (71) Applicants : **AYON, Arturo, A.** [US/US]; 1 UTSA Circle, San Antonio, TX 78249 (US). **TRONCO-JURADO, Ulises** [MX/US]; 1 UTSA Circle, San Antonio, TX 78249 (US). **DELGADO, Rosendo, Lopez** [MX/US]; 14333 Babcock Rd., Apt. 2114-C, San Antonio, TX 78249 (US). **RAYNAUD, Aldo, Zazueta** [MX/US]; 14333 Babcock Rd., Apt. 2114-C, San Antonio, TX 78249 (US). **CEJA, Elias, Pelayo, J.** [MX/US]; 14333 Babcock Rd., Apt. 2114-C, San Antonio, TX 78249 (US). **VALENZUELA, Hiram, Higuera** [MX/US]; 14333 Babcock Rd., Apt. 2114-C, San Antonio, TX 78249 (US). **MENDOZA, Dainet, Berman** [MX/US]; 14333 Babcock Rd., Apt. 2114-C, San Antonio, TX 78249 (US). **CARRAZCO, Antonio, Ramos** [MX/US]; 14333 Babcock Rd., Apt. 2114-C, San Antonio, TX 78249 (US).

(74) Agent: **LANDRUM, Charles, P.**; Norton Rose Fulbright US LLP, 98 San Jacinto Blvd., Suite 1100, Austin, TX 78701 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LT, LU, LV, MA, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, TR), Industrial Property Rights (AR, AU, BR, CA, CH, CN, CO, EC, EG, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HK, IL, IN, JP, KE, KR, KZ, KY, LA, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW).

[Continued on next page]

(54) Title: COMPOSITIONS FOR UV SEQUESTRATION AND METHODS OF USE

FIG. 1A

(57) Abstract: Embodiments are directed to compositions comprising photoluminescent elements (e.g., quantum dots) that absorb UV radiation and emit longer wavelength non-ultraviolet radiation (luminescent down shifting), effectively sequestering the UV radiation. In certain aspects the photoluminescent elements are dispersed on or in a material. In a further aspect the material is transparent to light. In one respect the photoluminescent elements are dispersed in a transparent film.

WO 2016/161340 A1

Figura 7.5: Compositions for UV sequestration and methods of use.

### 7.3. Participación en Congresos

- **Semana de la Nanotecnología 2015** – Poster “Síntesis y caracterización de nanocristales de silicio embebidos en una matriz de SiO<sub>2</sub>”.
- **XXIV International Materials Research Congress 2015** – Poster “Luminescent properties of silicon rich oxide (SRO) synthesized by sol-gel method”.
- **XX Reunion Universitaria de Investigación en Materiales 2015** – Ponencia “Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono utilizando nanopartículas de SiO<sub>2</sub> como semillas”.
- **Ingenia 2016 Transformando el Futuro** – Ponencia “Materiales nanoestructurados para su aplicación en dispositivos electrónicos”.
- **Semana de la Nanotecnología 2016** – Poster “Nanopartículas de silicio para incrementar la eficiencia de celdas solares”.
- **XXI Reunion Universitaria de Investigación en Materiales 2016** – Poster “Nanopartículas de silicio para incrementar la eficiencia de celdas solares”.
- **III Simposio de Nanociencias y Nanomateriales 2017** – Poster “Incremento de conversión eléctrica en celdas solares empleando nanopartículas de silicio luminiscentes”.
- **XXII Reunion Universitaria de Investigación en Materiales 2017** – Poster “Estudio de propiedades ópticas de películas de ZnO con nanopartículas de silicio embebidas mediante el método sol-gel”.
- **XXVII International Materials Research Congress 2018** – Ponencia “Silicon quantum dots embedded into ZnO matrix by sol-gel method as coating for efficiency improvement for solar cells”.
- **Semana de la Nanotecnología 2018** – Ponencia “Mejora en la eficiencia de celdas solares empleando puntos cuánticos de silicio embebidos en óxido de zinc como recubrimiento”.
- **XXIII Reunion Universitaria de Investigación en Materiales 2018** – Ponencia “Puntos cuánticos de silicio embebidos en una matriz de ZnO por el método sol-gel como recubrimiento par celdas solares”.

## 7.4. Cálculos de Eficiencia de Celdas Solares

Celda Solar sin recubrimiento

$V_{oc1} := 570 \text{ mV}$      $largo := 40 \text{ mm}$   
 $I_{sc1} := 130.40 \text{ mA}$      $ancho := 20 \text{ mm}$   
 $V_{max1} := 340 \text{ mV}$      $area := largo \cdot ancho$   
 $I_{max1} := 98.06 \text{ mA}$      $area = 0.0008 \text{ m}^2$

$$FF1 := \left( \left( \frac{I_{max1} \cdot V_{max1}}{I_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right) \right)$$

$$FF1 = 0.4486$$

$$J_{sc1} := \frac{I_{sc1}}{area}$$

$$J_{sc1} = 163 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$J_{max1} := \frac{I_{max1}}{area}$$

$$J_{max1} = 122.575 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$P_{max1} := V_{oc1} \cdot I_{sc1} \cdot FF1$$

$$P_{max1} = 0.0333 \text{ W}$$

$$P_{in} := \frac{area \cdot 1000 \text{ W}}{1 \text{ m}^2}$$

$$P_{in} = 0.8 \text{ W}$$

$$PCE1 := \left( \left( \frac{P_{max1}}{P_{in}} \right) \right) \cdot 100$$

$$PCE1 = 4.1676$$

$$FFJ1 := \left( \left( \frac{J_{max1} \cdot V_{max1}}{J_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right) \right)$$

$$FFJ1 = 0.4486$$

$$P_{maxJ1} := V_{oc1} \cdot I_{sc1} \cdot FFJ1$$

$$P_{maxJ1} = 0.0333 \text{ W}$$

$$PCEJ1 := \left( \left( \frac{P_{maxJ1}}{P_{in}} \right) \right) \cdot 100$$

$$PCEJ1 = 4.1676$$

Celda Solar + ZnO

$V_{oc2} := 580 \text{ mV}$      $largo := 40 \text{ mm}$   
 $I_{sc2} := 133.41 \text{ mA}$      $ancho := 20 \text{ mm}$   
 $V_{max2} := 350 \text{ mV}$      $area := largo \cdot ancho$   
 $I_{max2} := 106.09 \text{ mA}$      $area = 0.0008 \text{ m}^2$

$$FF2 := \left( \left( \frac{I_{max2} \cdot V_{max2}}{I_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right) \right)$$

$$FF2 = 0.4799$$

$$J_{sc2} := \frac{I_{sc2}}{area}$$

$$J_{sc2} = 166.7625 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$J_{max2} := \frac{I_{max2}}{area}$$

$$J_{max2} = 132.6125 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$P_{max2} := V_{oc2} \cdot I_{sc2} \cdot FF2$$

$$P_{max2} = 0.0371 \text{ W}$$

$$P_{in} := \frac{area \cdot 1000 \text{ W}}{1 \text{ m}^2}$$

$$P_{in} = 0.8 \text{ W}$$

$$PCE2 := \left( \left( \frac{P_{max2}}{P_{in}} \right) \right) \cdot 100$$

$$PCE2 = 4.6414$$

$$FFJ2 := \left( \left( \frac{J_{max2} \cdot V_{max2}}{J_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right) \right)$$

$$FFJ2 = 0.4799$$

$$P_{maxJ2} := V_{oc2} \cdot I_{sc2} \cdot FFJ2$$

$$P_{maxJ2} = 0.0371 \text{ W}$$

$$PCEJ2 := \left( \left( \frac{P_{maxJ2}}{P_{in}} \right) \right) \cdot 100$$

$$PCEJ2 = 4.6414$$

Aumento de eficiencia

$$PCE3 := \left( \frac{PCE2 \cdot 100}{PCE1} \right) - 100$$

$$PCE3 = 11.3709$$

$$PCEJ3 := \left( \frac{PCEJ2 \cdot 100}{PCEJ1} \right) - 100$$

$$PCE3 = 11.3709$$

Figura 7.6: Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de ZnO.

Celda Solar sin recubrimiento

$V_{oc1} := 570 \text{ mV}$        $largo := 40 \text{ mm}$   
 $I_{sc1} := 132.69 \text{ mA}$      $ancho := 20 \text{ mm}$   
 $V_{max1} := 340 \text{ mV}$      $area := largo \cdot ancho$   
 $I_{max1} := 108.68 \text{ mA}$     $area = 0.0008 \text{ m}^2$

$$FF1 := \left( \left( \frac{I_{max1} \cdot V_{max1}}{I_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right) \right)$$

$$FF1 = 0.4886$$

$$F_{max1} := V_{oc1} \cdot I_{sc1} \cdot FF1$$

$$F_{max1} = 0.037 \text{ W}$$

$$P_{in} := \frac{area \cdot 1000 \text{ W}}{1 \text{ m}^2}$$

$$P_{in} = 0.8 \text{ W}$$

$$PCE1 := \left( \left( \frac{F_{max1}}{P_{in}} \right) \cdot 100 \right)$$

$$PCE1 = 4.6189$$

$J_{sc1} := \frac{I_{sc1}}{area}$        $J_{max1} := \frac{I_{max1}}{area}$   
 $J_{sc1} = 165.8625 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$      $J_{max1} = 135.85 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$

$$FFJ1 := \left( \left( \frac{J_{max1} \cdot V_{max1}}{J_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right) \right)$$

$$FFJ1 = 0.4886$$

$$F_{maxJ1} := V_{oc1} \cdot I_{sc1} \cdot FFJ1$$

$$F_{maxJ1} = 0.037 \text{ W}$$

$$PCEJ1 := \left( \left( \frac{F_{maxJ1}}{P_{in}} \right) \cdot 100 \right)$$

$$PCEJ1 = 4.6189$$
  

Celda Solar + SiQDs-ZnO 3%

$V_{oc2} := 570 \text{ mV}$        $largo := 40 \text{ mm}$   
 $I_{sc2} := 167.84 \text{ mA}$      $ancho := 20 \text{ mm}$   
 $V_{max2} := 130.71 \text{ mV}$     $area := largo \cdot ancho$   
 $I_{max2} := 330 \text{ mA}$        $area = 0.0008 \text{ m}^2$

$$FF2 := \left( \left( \frac{I_{max2} \cdot V_{max2}}{I_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right) \right)$$

$$FF2 = 0.4509$$

$$F_{max2} := V_{oc2} \cdot I_{sc2} \cdot FF2$$

$$F_{max2} = 0.0431 \text{ W}$$

$$P_{in} := \frac{area \cdot 1000 \text{ W}}{1 \text{ m}^2}$$

$$P_{in} = 0.8 \text{ W}$$

$$PCE2 := \left( \left( \frac{F_{max2}}{P_{in}} \right) \cdot 100 \right)$$

$$PCE2 = 5.3918$$

$J_{sc2} := \frac{I_{sc2}}{area}$        $J_{max2} := \frac{I_{max2}}{area}$   
 $J_{sc2} = 209.8 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$        $J_{max2} = 412.5 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$

$$FFJ2 := \left( \left( \frac{J_{max2} \cdot V_{max2}}{J_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right) \right)$$

$$FFJ2 = 0.4509$$

$$F_{maxJ2} := V_{oc2} \cdot I_{sc2} \cdot FFJ2$$

$$F_{maxJ2} = 0.0431 \text{ W}$$

$$PCEJ2 := \left( \left( \frac{F_{maxJ2}}{P_{in}} \right) \cdot 100 \right)$$

$$PCEJ2 = 5.3918$$
  

Aumento de eficiencia

$$PCE3 := \left( \left( \frac{PCE2 \cdot 100}{PCE1} \right) - 100 \right)$$

$$PCE3 = 16.7332$$

$PCEJ3 := \left( \left( \frac{PCEJ2 \cdot 100}{PCEJ1} \right) - 100 \right)$   
 $PCEJ3 = 16.7332$

Figura 7.7: Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de SiQDs-ZnO 3%.

```

Celda Solar sin recubrimiento
Voc1 := 562 mV      largo := 40 mm
Isc1 := 133.99 mA  ancho := 20 mm
Vmax1 := 340 mV    area := largo * ancho
Imax1 := 101.97 mA area = 0.0008 m2

FF1 :=  $\left( \left( \frac{I_{max1} \cdot V_{max1}}{I_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right) \right)$ 
FF1 = 0.4604

Fmax1 := Voc1 * Isc1 * FF1
Fmax1 = 0.0347 W

Pin :=  $\frac{area \cdot 1000 W}{1 m^2}$ 
Pin = 0.8 W

PCE1 :=  $\left( \left( \frac{F_{max1}}{Pin} \right) \cdot 100 \right)$ 
PCE1 = 4.3337

Celda Solar + SiQDs-ZnO 6%
Voc2 := 572 mV      largo := 40 mm
Isc2 := 168.59 mA  ancho := 20 mm
Vmax2 := 330 mV    area := largo * ancho
Imax2 := 123.54 mA area = 0.0008 m2

FF2 :=  $\left( \left( \frac{I_{max2} \cdot V_{max2}}{I_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right) \right)$ 
FF2 = 0.4228

Fmax2 := Voc2 * Isc2 * FF2
Fmax2 = 0.0408 W

Pin :=  $\frac{area \cdot 1000 W}{1 m^2}$ 
Pin = 0.8 W

PCE2 :=  $\left( \left( \frac{F_{max2}}{Pin} \right) \cdot 100 \right)$ 
PCE2 = 5.096

Aumento de eficiencia
PCE3 :=  $\left( \left( \frac{PCE2 \cdot 100}{PCE1} \right) - 100 \right)$ 
PCE3 = 17.5899

Jsc1 :=  $\frac{I_{sc1}}{area}$       Jmax1 :=  $\frac{I_{max1}}{area}$ 
Jsc1 = 167.4875  $\frac{A}{m^2}$   Jmax1 = 127.4625  $\frac{A}{m^2}$ 

FFJ1 :=  $\left( \left( \frac{J_{max1} \cdot V_{max1}}{J_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right) \right)$ 
FFJ1 = 0.4604

FmaxJ1 := Voc1 * Isc1 * FFJ1
FmaxJ1 = 0.0347 W

PCEJ1 :=  $\left( \left( \frac{F_{maxJ1}}{Pin} \right) \cdot 100 \right)$ 
PCEJ1 = 4.3337

Jsc2 :=  $\frac{I_{sc2}}{area}$       Jmax2 :=  $\frac{I_{max2}}{area}$ 
Jsc2 = 210.7375  $\frac{A}{m^2}$   Jmax2 = 154.425  $\frac{A}{m^2}$ 

FFJ2 :=  $\left( \left( \frac{J_{max2} \cdot V_{max2}}{J_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right) \right)$ 
FFJ2 = 0.4228

FmaxJ2 := Voc2 * Isc2 * FFJ2
FmaxJ2 = 0.0408 W

PCEJ2 :=  $\left( \left( \frac{F_{maxJ2}}{Pin} \right) \cdot 100 \right)$ 
PCEJ2 = 5.096

PCEJ3 :=  $\left( \left( \frac{PCEJ2 \cdot 100}{PCEJ1} \right) - 100 \right)$ 
PCEJ3 = 17.5899

```

Figura 7.8: Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de SiQDs-ZnO 6%.

Celda Solar sin recubrimiento

$V_{oc1} := 562 \text{ mV}$        $\text{largo} := 40 \text{ mm}$   
 $I_{sc1} := 133.49 \text{ mA}$      $\text{ancho} := 20 \text{ mm}$   
 $V_{max1} := 340 \text{ mV}$      $\text{area} := \text{largo} \cdot \text{ancho}$   
 $I_{max1} := 97.79 \text{ mA}$     $\text{area} = 0.0008 \text{ m}^2$

$$FF1 := \left( \frac{I_{max1} \cdot V_{max1}}{I_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right)$$

$$FF1 = 0.4432$$

$$P_{max1} := V_{oc1} \cdot I_{sc1} \cdot FF1$$

$$P_{max1} = 0.0332 \text{ W}$$

$$P_{in} := \frac{\text{area} \cdot 1000 \text{ W}}{1 \text{ m}^2}$$

$$P_{in} = 0.8 \text{ W}$$

$$PCE1 := \left( \frac{P_{max1}}{P_{in}} \right) \cdot 100$$

$$PCE1 = 4.1561$$
  

Celda Solar + SiQDs-ZnO 9%

$V_{oc2} := 566 \text{ mV}$        $\text{largo} := 40 \text{ mm}$   
 $I_{sc2} := 160.86 \text{ mA}$     $\text{ancho} := 20 \text{ mm}$   
 $V_{max2} := 330 \text{ mV}$      $\text{area} := \text{largo} \cdot \text{ancho}$   
 $I_{max2} := 107.56 \text{ mA}$   $\text{area} = 0.0008 \text{ m}^2$

$$FF2 := \left( \frac{I_{max2} \cdot V_{max2}}{I_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right)$$

$$FF2 = 0.3899$$

$$P_{max2} := V_{oc2} \cdot I_{sc2} \cdot FF2$$

$$P_{max2} = 0.0355 \text{ W}$$

$$P_{in} := \frac{\text{area} \cdot 1000 \text{ W}}{1 \text{ m}^2}$$

$$P_{in} = 0.8 \text{ W}$$

$$PCE2 := \left( \frac{P_{max2}}{P_{in}} \right) \cdot 100$$

$$PCE2 = 4.4368$$
  

Aumento de eficiencia

$$PCE3 := \left( \frac{PCE2 \cdot 100}{PCE1} \right) - 100$$

$$PCE3 = 6.7558$$
  

$$J_{sc1} := \frac{I_{sc1}}{\text{area}}$$

$$J_{sc1} = 166.8625 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$J_{max1} := \frac{I_{max1}}{\text{area}}$$

$$J_{max1} = 122.2375 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$FFJ1 := \left( \frac{J_{max1} \cdot V_{max1}}{J_{sc1} \cdot V_{oc1}} \right)$$

$$FFJ1 = 0.4432$$

$$P_{maxJ1} := V_{oc1} \cdot I_{sc1} \cdot FFJ1$$

$$P_{maxJ1} = 0.0332 \text{ W}$$
  

$$PCEJ1 := \left( \frac{P_{maxJ1}}{P_{in}} \right) \cdot 100$$

$$PCEJ1 = 4.1561$$
  

$$J_{sc2} := \frac{I_{sc2}}{\text{area}}$$

$$J_{sc2} = 201.075 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$J_{max2} := \frac{I_{max2}}{\text{area}}$$

$$J_{max2} = 134.45 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$FFJ2 := \left( \frac{J_{max2} \cdot V_{max2}}{J_{sc2} \cdot V_{oc2}} \right)$$

$$FFJ2 = 0.3899$$

$$P_{maxJ2} := V_{oc2} \cdot I_{sc2} \cdot FFJ2$$

$$P_{maxJ2} = 0.0355 \text{ W}$$
  

$$PCEJ2 := \left( \frac{P_{maxJ2}}{P_{in}} \right) \cdot 100$$

$$PCEJ2 = 4.4368$$
  

$$PCEJ3 := \left( \frac{PCEJ2 \cdot 100}{PCEJ1} \right) - 100$$

$$PCEJ3 = 6.7558$$

Figura 7.9: Calculo de eficiencia para celda con recubrimiento de SiQDs-ZnO 9%.

---

# Bibliografía

- [1] P. R. Pudasaini and A. A. Ayon, “High performance nanopillars array silicon solar cells,” *2013 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS, DTIP 2013*, no. April, 2013. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84883056133&partnerID=tZOtx3y1>
- [2] J. Zhao and M. A. Green, “Optimized Antireflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 38, no. 8, pp. 1925–1934, 1991.
- [3] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. Van De Sanden, and W. M. Kessels, “Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, no. 6, pp. 461–466, 2008.
- [4] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, “Fundamental losses in solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 3, pp. 286–293, 2011.
- [5] B. S. Richards, “Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2329–2337, 2006.
- [6] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, and R. Van Grondelle, “Lessons from nature about solar light harvesting,” pp. 763–774, 2011.
- [7] S. Kalytchuk, S. Gupta, O. Zhovtiuk, A. Vaneski, S. V. Kershaw, H. Fu, Z. Fan, E. C. Kwok, C.-F. Wang, W. Y. Teoh *et al.*, “Semiconductor nanocrystals as luminescent down-shifting layers to enhance the efficiency of thin-film cdte/cds and crystalline si solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 30, pp. 16 393–16 400, 2014.
- [8] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, “Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 3, pp. 1668–1674, 2002.

- [9] Q. Y. Zhang and X. Y. Huang, “Recent progress in quantum cutting phosphors,” pp. 353–427, 2010.
- [10] X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, “Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 1, pp. 173–201, 2013. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CS35288E>
- [11] J. Carrillo-López, J. Luna-López, I. Vivaldo-De la Cruz, M. Aceves-Mijares, A. Morales-Sanchez, and G. García-Salgado, “Uv enhancement of silicon solar cells using thin sro films,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 100, pp. 39–42, 2012.
- [12] V. Švrček, A. Slaoui, and J.-C. Muller, “Silicon nanocrystals as light converter for solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 451, pp. 384–388, 2004.
- [13] M. Stupca, M. Alsalhi, T. Al Saud, A. Almuhanha, and M. H. Nayfeh, “Enhancement of polycrystalline silicon solar cells using ultrathin films of silicon nanoparticle,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 6, 2007.
- [14] E. Pelayo, A. Zazueta, R. Lopez, E. Saucedo, R. Ruelas, and A. Ayon, “Silicon solar cell efficiency improvement employing the photoluminescent, down-shifting effects of carbon and cdte quantum dots,” *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 5, no. 2, p. 5, 2016.
- [15] J. Melendres, G. S. Rodriguez, R. Lopez-Delgado, R. Carrillo-Torres, R. S. Zeferino, E. Alvarez, and A. Ayon, “Utilization of zns quantum dots for photovoltaic applications,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 24, no. S1, pp. 1760–1761, 2018.
- [16] A. Zazueta-Raynaud, R. Lopez-Delgado, J. Pelayo-Ceja, M. Alvarez-Ramos, and A. Ayon, “Utilization of down-shifting photoluminescent zno quantum dots on solar cells,” *Materials Research Express*, vol. 4, no. 7, p. 076203, 2017.
- [17] L. Li, C. Lou, H. Cao, H. Diao, and S. K. Karunakaran, “Enhancing concentrator monocrystalline si solar cells by down conversion ce<sup>3+</sup>-yb<sup>3+</sup> co-doped yag phosphors,” *Applied Physics Letters*, vol. 113, no. 10, p. 101905, 2018.
- [18] E. Ojeda-Durán, K. Monfil-Leyva, J. Carrillo-López, A. Benítez-Lara, G. García-Salgado, and J. Luna-López, “Down-conversion effect created by sio x films obtained by hfcvd and applied over pn-junctions,” *Silicon*, pp. 1–7, 2018.
- [19] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.

- [20] N. O'Farrell, A. Houlton, and B. R. Horrocks, "Silicon nanoparticles: applications in cell biology and medicine," *International journal of Nanomedicine*, vol. 1, no. 4, p. 451, 2006.
- [21] L. Canham, M. Houlton, W. Leong, C. Pickering, and J. Keen, "Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature," *Journal of applied physics*, vol. 70, no. 1, pp. 422–431, 1991.
- [22] S. Furukawa and T. Miyasato, "Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline si: H," *Physical Review B*, vol. 38, no. 8, p. 5726, 1988.
- [23] L. Zhang, J. L. Coffey, and T. W. Zerda, "Properties of luminescent si nanoparticles in sol-gel matrices," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 11, no. 3, pp. 267–272, 1998.
- [24] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, and F. Koch, "Breakdown of the k-conservation rule in si nanocrystals," *Physical review letters*, vol. 81, no. 13, p. 2803, 1998.
- [25] K. Hata, S. Yoshida, M. Fujita, S. Yasuda, T. Makimura, K. Murakami, and H. Shigekawa, "Self-assembled monolayer as a template to deposit silicon nanoparticles fabricated by laser ablation," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 44, pp. 10 842–10 846, 2001.
- [26] R. D. Tilley, J. H. Warner, K. Yamamoto, I. Matsui, and H. Fujimori, "Micro-emulsion synthesis of monodisperse surface stabilized silicon nanocrystals," *Chemical communications*, no. 14, pp. 1833–1835, 2005.
- [27] R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, E. Ratai, M. P. Augustine, and S. M. Kauzlarich, "Solution reduction synthesis of surface stabilized silicon nanoparticles," *Chemical communications*, no. 17, pp. 1822–1823, 2002.
- [28] Y. Zhong, F. Peng, F. Bao, S. Wang, X. Ji, L. Yang, Y. Su, S.-T. Lee, and Y. He, "Large-scale aqueous synthesis of fluorescent and biocompatible silicon nanoparticles and their use as highly photostable biological probes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 22, pp. 8350–8356, 2013.
- [29] J. D. Holmes, K. J. Ziegler, R. C. Doty, L. E. Pell, K. P. Johnston, and B. A. Korgel, "Highly luminescent silicon nanocrystals with discrete optical transitions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 16, pp. 3743–3748, 2001.

- [30] R. J. B. Balaguru and B. Jeyaprakash, “Energy bands, basics of transports and optical processes in semiconductor, school of electrical and electronics engineering sastra universitys.”
- [31] P. M. Amirtharaj and D. G. Seiler, “Optical properties of semiconductors,” *Handbook of optics*, vol. 2, pp. 36–1, 1995.
- [32] D. William and J. Callister, *Materials science and Engineering an introduction*, John Wiley & Sons. Inc, 1997.
- [33] K. Murthy and H. S. Virk, “Luminescence phenomena: An introduction,” in *Defect and Diffusion Forum*, vol. 347. Trans Tech Publ, 2014, pp. 1–34.
- [34] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, H. Zahran, I. Yahia, and A. A. Al-Ghamdi, “Linear and nonlinear optical investigations of nano-scale si-doped zno thin films: spectroscopic approach,” *Applied Physics A*, vol. 122, no. 9, p. 862, 2016.
- [35] D. B. Potter, M. J. Powell, J. A. Darr, I. P. Parkin, and C. J. Carmalt, “Transparent conducting oxide thin films of si-doped zno prepared by aerosol assisted cvd,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 18, pp. 10 806–10 814, 2017.
- [36] H. Yuan, “Structural, electrical and optical properties of si doped zno films grown by atomic layer deposition,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, no. 11, pp. 2075–2081, 2012.
- [37] J. Clatot, G. Campet, A. Zeinert, C. Labrugère, M. Nistor, and A. Rougier, “Low temperature si doped zno thin films for transparent conducting oxides,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2357–2362, 2011.
- [38] C. Honsberg and S. Bowden. (2019) Photovoltaic education network. [Online]. Available: <https://pveducation.org/>
- [39] (2018) Zetasizer nano series research performance, operational simplicity, application versatility. [Online]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>
- [40] T. Owen, “Fundamentos de la espectroscopia uv-visible moderna (conceptos básicos),” *Alemania, Agilent Technologies*, 2000.
- [41] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2006.

- [42] S. Feliu Jr, “Caracterización química de nanosuperficies. introducción a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (xps),” *Técnicas de laboratorio*, no. 356, pp. 838–843, 2010.
- [43] V. Lozano, M. J. Yañez, and A. Morales, “Principios y práctica de la microscopía electrónica,” *México: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)*, 2014.
- [44] G. V. Nin, *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. UNAM, 2000.
- [45] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-ray diffraction: instrumentation and applications,” *Critical reviews in analytical chemistry*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015.
- [46] K. Instruments *et al.*, “Making iv and cv measurements on solar/photovoltaic cells using the model 4200-scs semiconductor characterization system,” *Keithley Application Note Series*, no. 2876, 2007.
- [47] J. Wang, D.-X. Ye, G.-H. Liang, J. Chang, J.-L. Kong, and J.-Y. Chen, “One-step synthesis of water-dispersible silicon nanoparticles and their use in fluorescence lifetime imaging of living cells,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, no. 27, p. 4338, 2014. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4tb00366g>
- [48] A. E. Kandjani, A. Shokuhfar, M. F. Tabriz, N. A. Arefian, and M. R. Vaezi, “Optical properties of Sol-Gel prepared nano ZnO. The effects of aging period and synthesis temperature,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 11, no. 3, pp. 289–295, 2009.
- [49] E. P. Samuel, H. Bhadane, U. Chandra, and D. K. Gautam, “Sol gel Spin Coated ZnO Thin Films for Biosensing Applications,” no. 10, pp. 42–44, 2014.
- [50] B. D. Vierzicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,” *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, 2015. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.201552007>
- [51] S.-W. Baek, J.-H. Shim, H.-M. Seung, G.-S. Lee, J.-P. Hong, K.-S. Lee, and J.-G. Park, “Effect of core quantum-dot size on power-conversion-efficiency for silicon solar-cells implementing energy-down-shift using cdse/zns core/shell quantum dots,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 21, pp. 12 524–12 531, 2014.

- [52] W. B. Hung, J. Y. Chen, K. W. Sung, T. M. Chen *et al.*, “Enhanced conversion efficiency of crystalline si solar cells via luminescent down-shifting using ba<sub>2</sub>sio<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor,” *J. Ceram. Process. Res*, vol. 15, pp. 157–161, 2014.
- [53] Y. Ammaih, B. Hartiti, A. Ridah, A. Lfakir, B. M. Soucase, and P. Thevenin, “Effect of f-doping on structural, electrical, and optical properties of zno thin films for optoelectronic application,” in *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2016 International*. IEEE, 2016, pp. 208–211.
- [54] E. Burstein, “Anomalous optical absorption limit in insb,” *Physical Review*, vol. 93, no. 3, p. 632, 1954.
- [55] J. Clatot, M. Nistor, and A. Rougier, “Influence of si concentration on electrical and optical properties of room temperature zno: Si thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 531, pp. 197–202, 2013.
- [56] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, “Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates,” *Applied physics letters*, vol. 79, no. 7, pp. 943–945, 2001.
- [57] C. S. McCamy, “Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates,” *Color Research & Application*, vol. 17, no. 2, pp. 142–144, 1992.
- [58] A. Meza-Rocha, I. Camarillo, R. Lozada-Morales, and U. Caldiño, “Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu<sup>3+</sup>, dy<sup>3+</sup> and dy<sup>3+</sup>/eu<sup>3+</sup> in potassium-zinc phosphate glasses,” *Journal of Luminescence*, vol. 183, pp. 341–347, 2017.
- [59] C.-Y. Sun, X.-L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z.-M. Su, D.-X. Zhu, G.-G. Shan, K.-Z. Shao, H. Wu *et al.*, “Efficient and tunable white-light emission of metal–organic frameworks by iridium-complex encapsulation,” *Nature communications*, vol. 4, p. 2717, 2013.
- [60] Z. Lou and J. Hao, “Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films,” *Thin Solid Films*, vol. 450, no. 2, pp. 334–340, 2004.
- [61] G. Patwari, P. K. Kalita, and R. Singha, “Structural and optoelectronic properties of glucose capped al and cu doped zno nanostructures,” *Materials Science-Poland*, vol. 34, no. 1, pp. 69–78, 2016.
- [62] J. A. L. López, J. C. López, D. V. Valerdi, G. G. Salgado, T. Díaz-Becerril, A. P. Pedraza, and F. F. Gracia, “Morphological, compositional, structural, and optical properties of si-nc embedded in sio x films,” *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p. 604, 2012.

- 
- [63] I. Sorar, D. Saygin-Hinczewski, M. Hinczewski, and F. Tepehan, “Optical and structural properties of si-doped zno thin films,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 16, pp. 7343–7349, 2011.