



# Nanoestructuras de ZnO para celdas solares fotovoltaicas

---

Ricardo E. Marotti ([khamul@fing.edu.uy](mailto:khamul@fing.edu.uy))

Grupo de Física del Estado Sólido

Instituto de Física,

Facultad de Ingeniería,

Universidad de la República,

Montevideo, URUGUAY.


---

# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
-

---

# Sumario

- **Presentación.**
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

---

# Grupo de Física del Estado Sólido

- Desde 1998:  
(PEDECIBA - Física)
  - Dr. Enrique Dalchiele,
  - Dr. Ing. Ricardo Marotti
- Desde 2010:
  - Dr. Daniel Ariosa,
  - Dr. Sofía Favre,
  - . . .



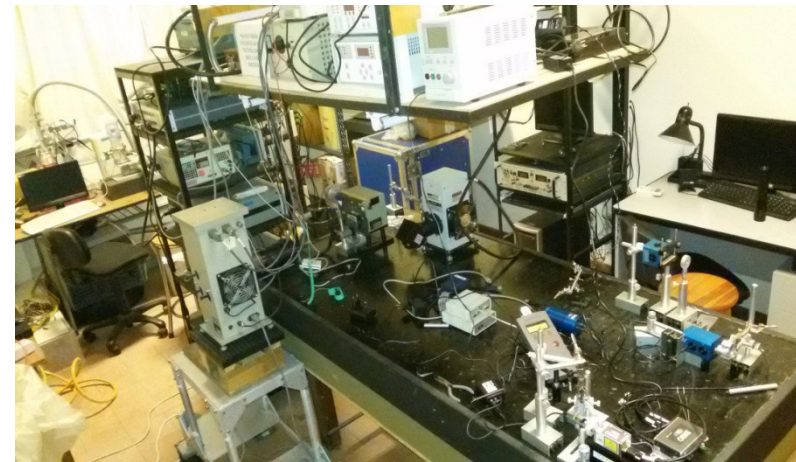
# Propiedades Ópticas de Materiales

Grupo de Física del Estado  
Sólido (PEDECIBA -  
Física)

- Desde 1998: Laboratorio  
de Caracterización Óptica.

Equipo de Trabajo Actual:

- Dr. Paulo Valente
- Dr. Javier Pereyra,
- MSc. Daniel Gau,
- MSc. Enzo Spera,

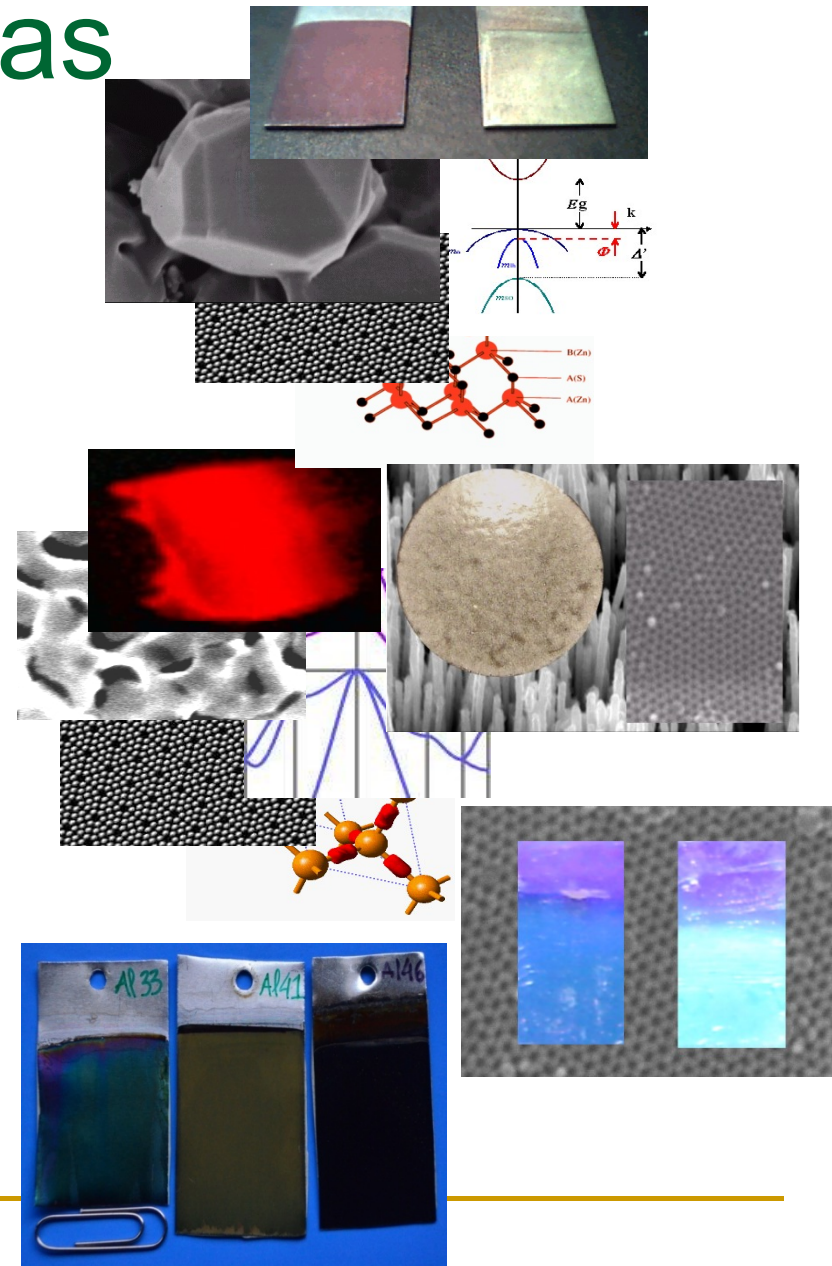


# Propiedades Ópticas de Materiales

Grupo de Física del Estado Sólido (PEDECIBA - Física)


- Desde 1998: Laboratorio de Caracterización Óptica.

Materiales Semiconductores,  
Nanoestructuras,  
Materiales Nanoporosos,  
Materiales Metalodielectricos.




---

# Sumario

- **Presentación.**
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

---

# Sumario

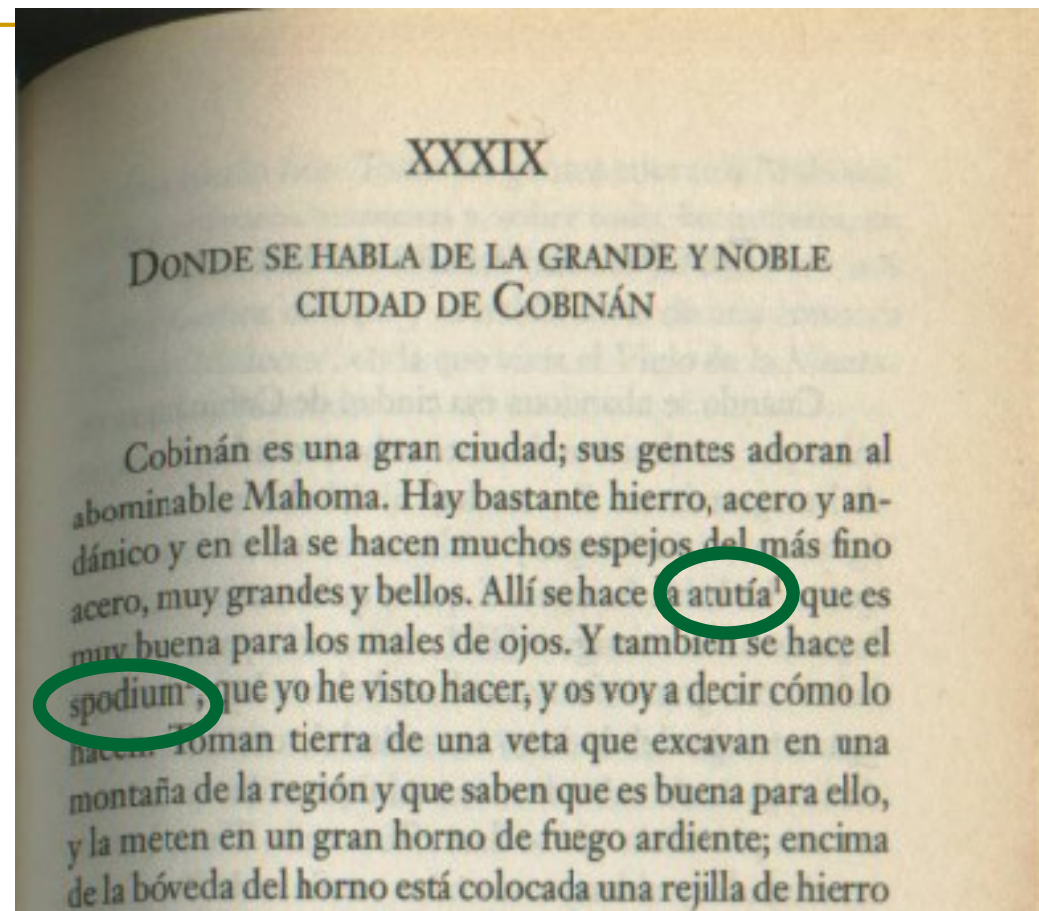
- Presentación.
  - Motivación. 
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
-



# ZnO:

## ¿Nuevo Material?

- “Libro de las Maravillas del Mundo”
- MARCO POLO  
(~1254 – 1324)



de esta le hie- que en eda en ium, y queda tutia y os.

1. Del árabe *atutia* **óxido de zinc** utilizado como medicina.
2. O espodio, término antiguo, **óxido de zinc** obtenido por sublimación; pudiera referirse también a la espodita, producto pulverulento que resulta de la descomposición de algunas lavas vítreas ricas en feldespatos.

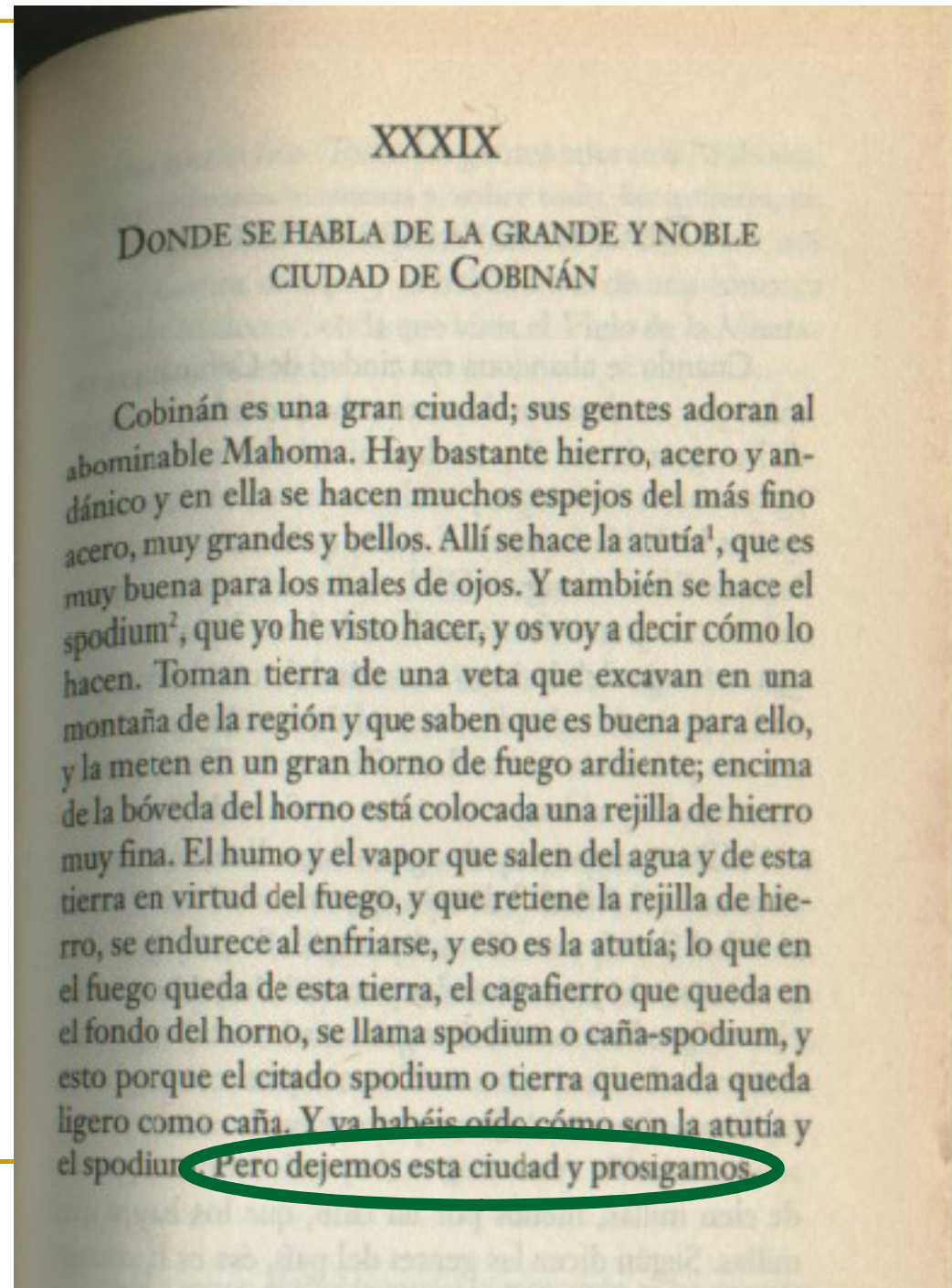
# ZnO:

## ¿Nuevo Material?

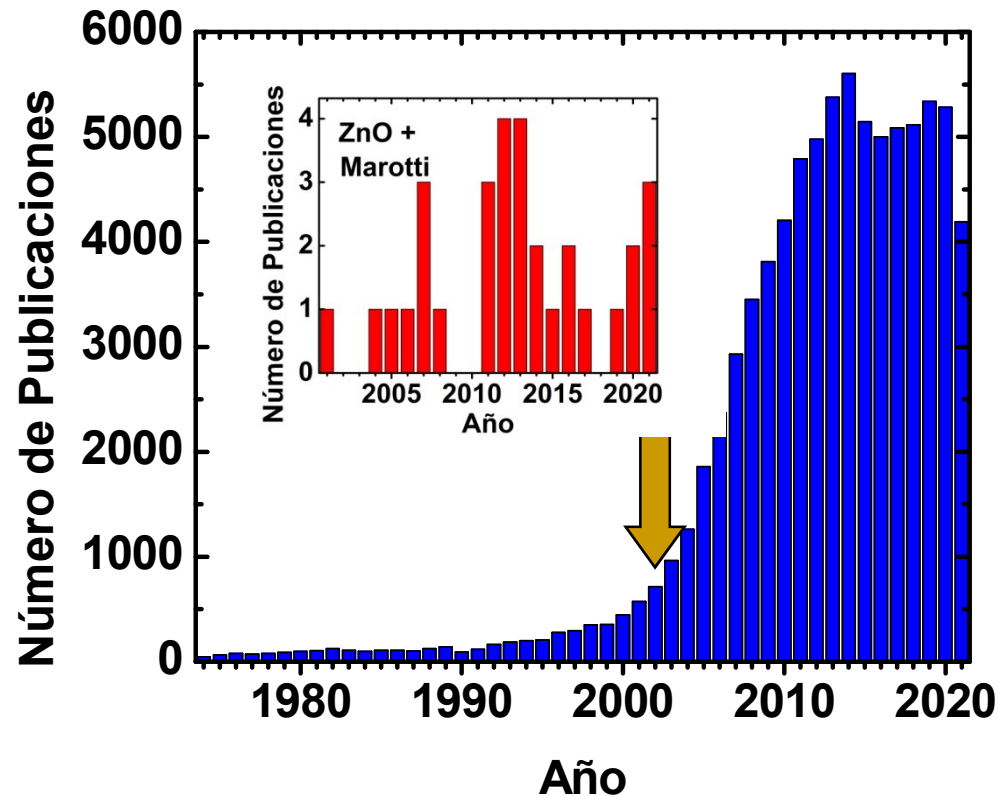
- “Libro de las Maravillas del Mundo”
- MARCO POLO  
(~1254 – 1324)

ZnO: NO es un Material “Nuevo”.

Sino que es un Material con “Aplicaciones Novedosas”.



# Búsqueda “ZnO” en Título SCOPUS (ANII Timbó)

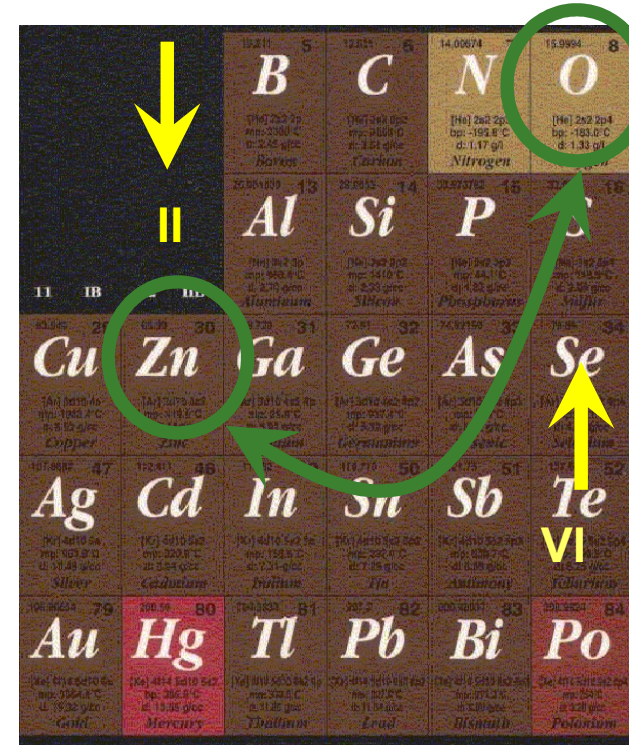


- ZnO: “Heraldo” de Óxidos Metálicos.



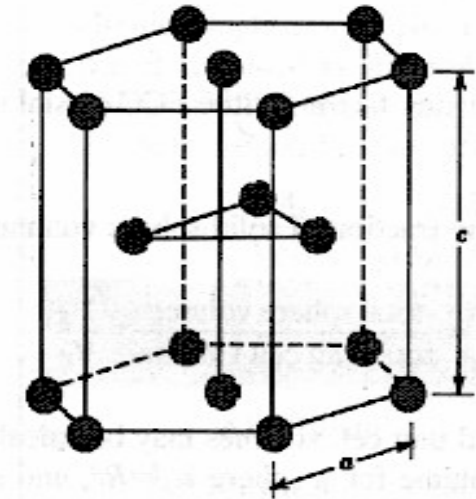
# Motivación

- **Propiedades Optoelectrónicas de ZnO:**
  - Óxido Semiconductor II-VI
  - Usualmente tipo *n*.
  - Dopaje: *n*: Al, Ga, In.  
*p*: Li (difícil).
  - Transparente:
    - $E_g = 3.2 - 3.4 \text{ eV}$ .
  - Índice de Refracción:  $n \sim 2$ .
  - Exciton:  $E_b = 60 \text{ meV}$ .  
 $a_B = 20 \text{ \AA}$ .
  - Movilidad alta:  $\sim 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
  - Estructura Cristalina:  
Hexagonal (Wurtzite).



A periodic table highlighting the elements Zn and O. A yellow arrow points down to the II column, and a yellow arrow points up to the VI row. A green circle highlights Zn, and another green circle highlights O. A green arrow points from Zn to O.

		5	6	7	8
		<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
		Al	Si	P	S
11	12	13	14	15	16
<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
47	48	49	50	51	52
<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
79	80	81	82	83	84
<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>



ZnO bulk:  $c = 5.20 \text{ \AA}$ ,  $a = 3.25 \text{ \AA}$ .  $c/a = 1.602$


# Motivación

- **Propiedades Optoelectrónicas de ZnO:**
  - Óxido Semiconductor II-VI
  - Usualmente tipo  $n$ .
  - Dopaje:  $n$ : Al, Ga, In.  
 $p$ : Li (difícil).
  - Transparente:  
 $E_g = 3.2 - 3.4$  eV.
  - Índice de Refracción:  $n \sim 2$ .
  - Exciton:  $E_b = 60$  meV.  
 $a_B = 20$  Å.
  - Movilidad alta:  $\sim 150$  cm<sup>2</sup>/Vs
  - Estructura Cristalina:  
Hexagonal (Wurtzite)

- **Aplicaciones:**
  - Varistores.
  - Recubrimientos Ópticos.
  - Celdas Solares.
  - Transductores Piezoeléctricos.
  - Emisores de luz UV y azul (LEDs y láseres).
  - Fósforos (azul, verde, rojo).
  - TFT (“Thin Film Transistors”).
  - Sensores (gas, químicos).
  - Dispositivos Nanomecánicos.
  - Almacenamiento de H<sub>2</sub>.
  - Bloqueadores Solares.
  - Tratamiento de Residuos Industriales.
  - ...


---

# Sumario

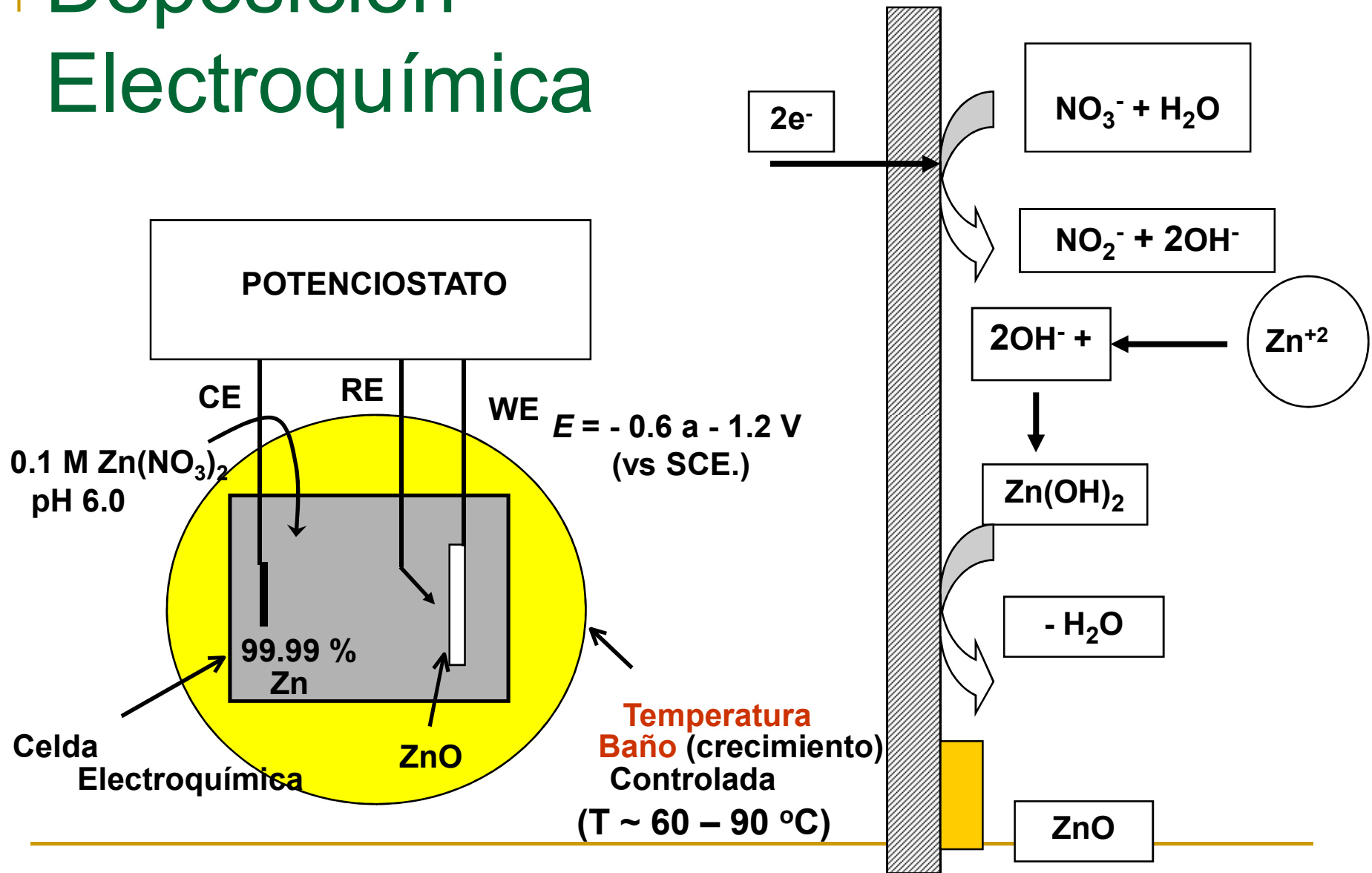
- Presentación.
  - Motivación. 
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
-

---

# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

# Deposición Electroquímica





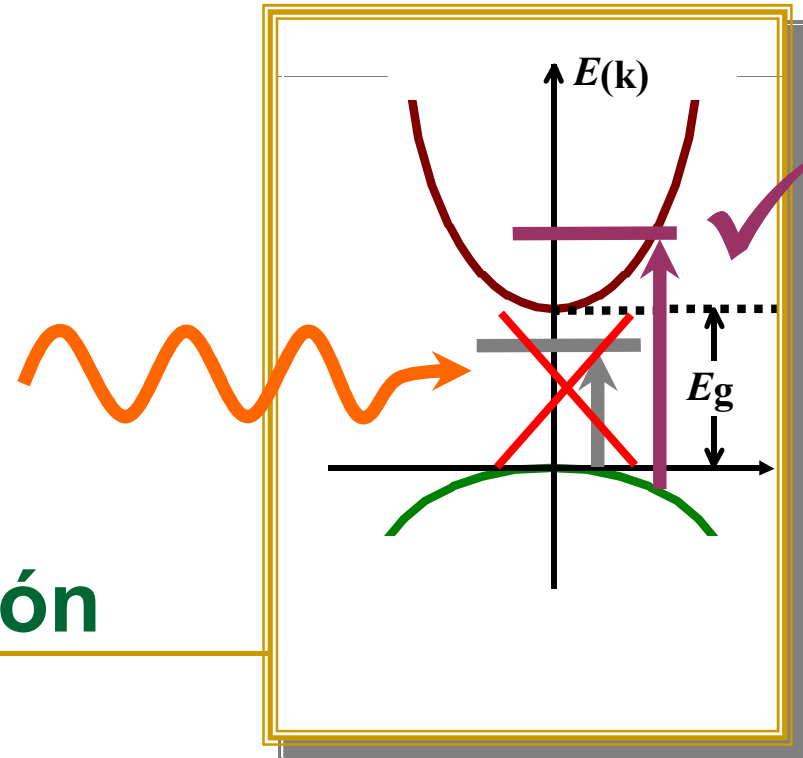
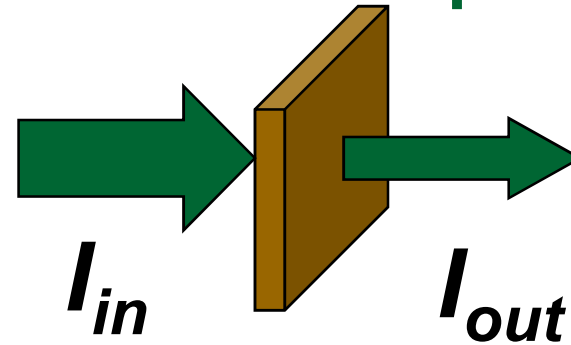
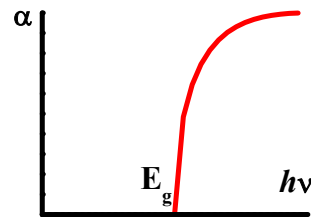
# Absorción Óptica

$$\text{Transmitancia: } T = \frac{I_{out}}{I_{in}}$$

$$\text{Coeficiente de Absorción: } \alpha \propto -\ln T$$

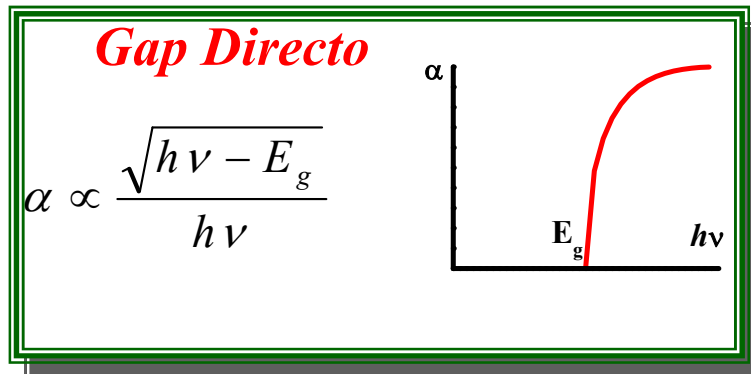
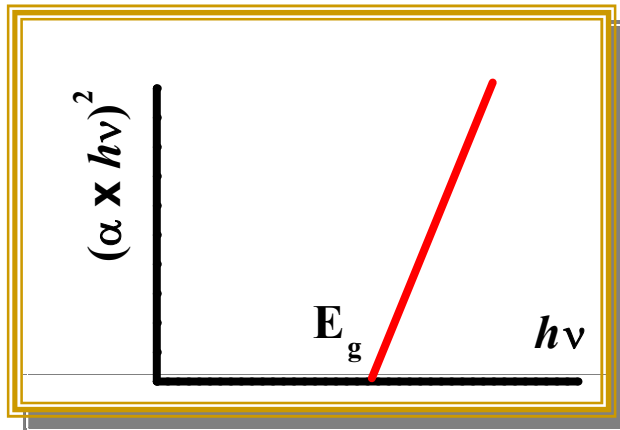
**Gap Directo**

$$\alpha \propto \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu}$$

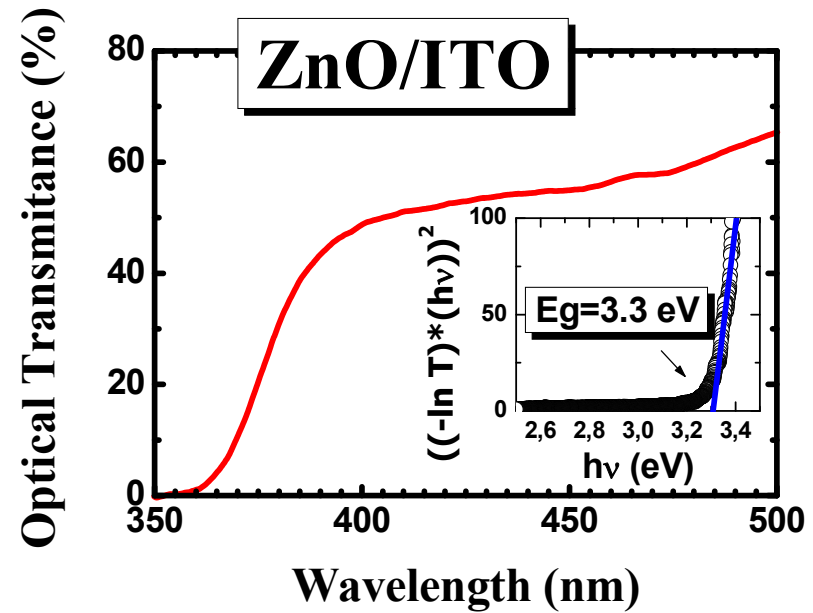


**$h\nu \rightarrow$  Energía del Fotón**

# Gap Directo



$$(\alpha \times hv)^2 \propto hv - E_g$$



$\lambda \rightarrow$  Longitud de Onda

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

# Substrato Opaco

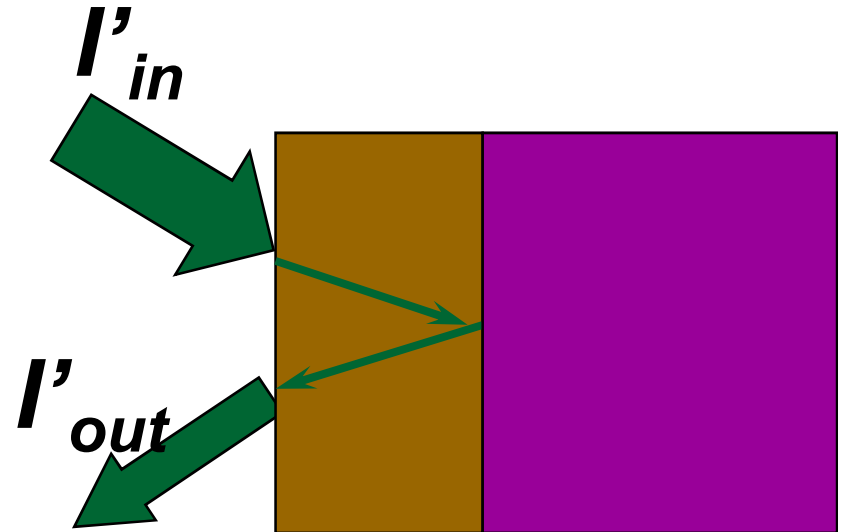
$$\text{Reflectancia: } R = \frac{I'_{out}}{I'_{in}}$$

*Gap Directo*

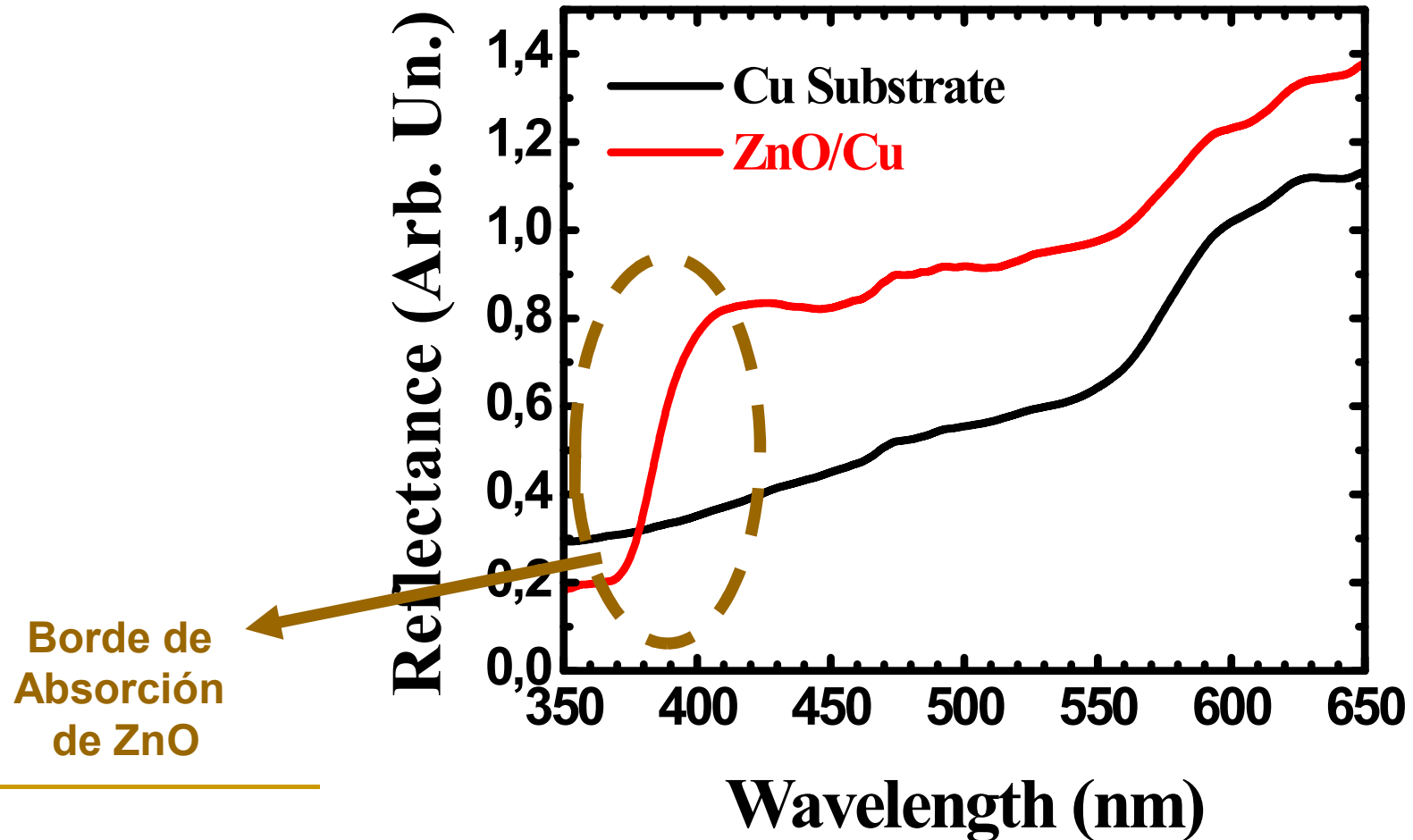
$$\frac{dR}{d\lambda}(\lambda_g) \rightarrow \infty$$

$\lambda \rightarrow$  Longitud de Onda

$$\lambda_g = hc/E_g$$



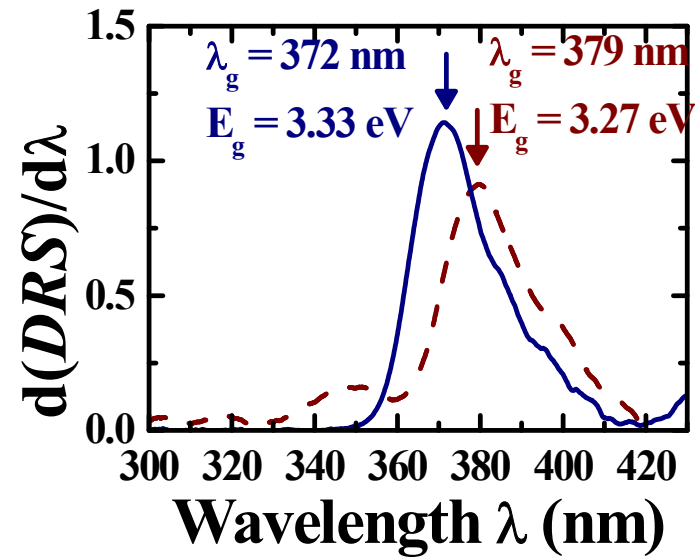
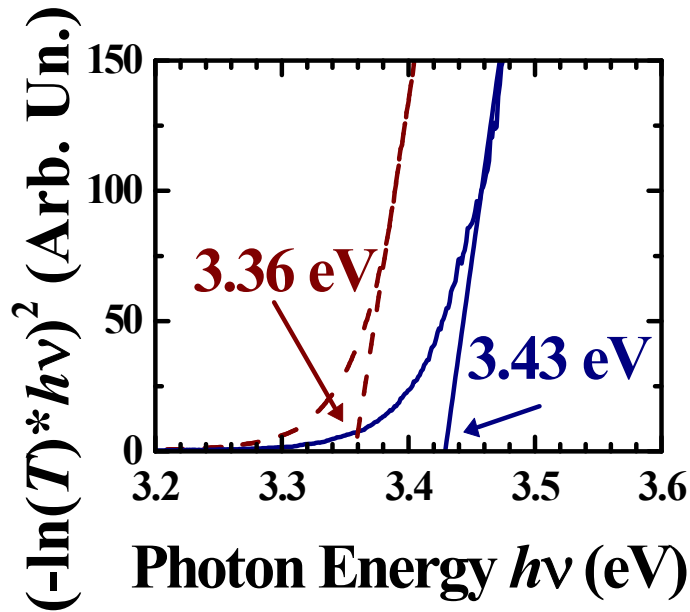
# Reflectancia Óptica



# Transmitancia vs Reflectancia (para semiconductores directos)


$$\alpha \propto -\ln T \propto \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu}$$

$$\left. \frac{d[DRS(\lambda)]}{d\lambda} \right|_{\lambda_g} \rightarrow \infty$$




---

# Sumario

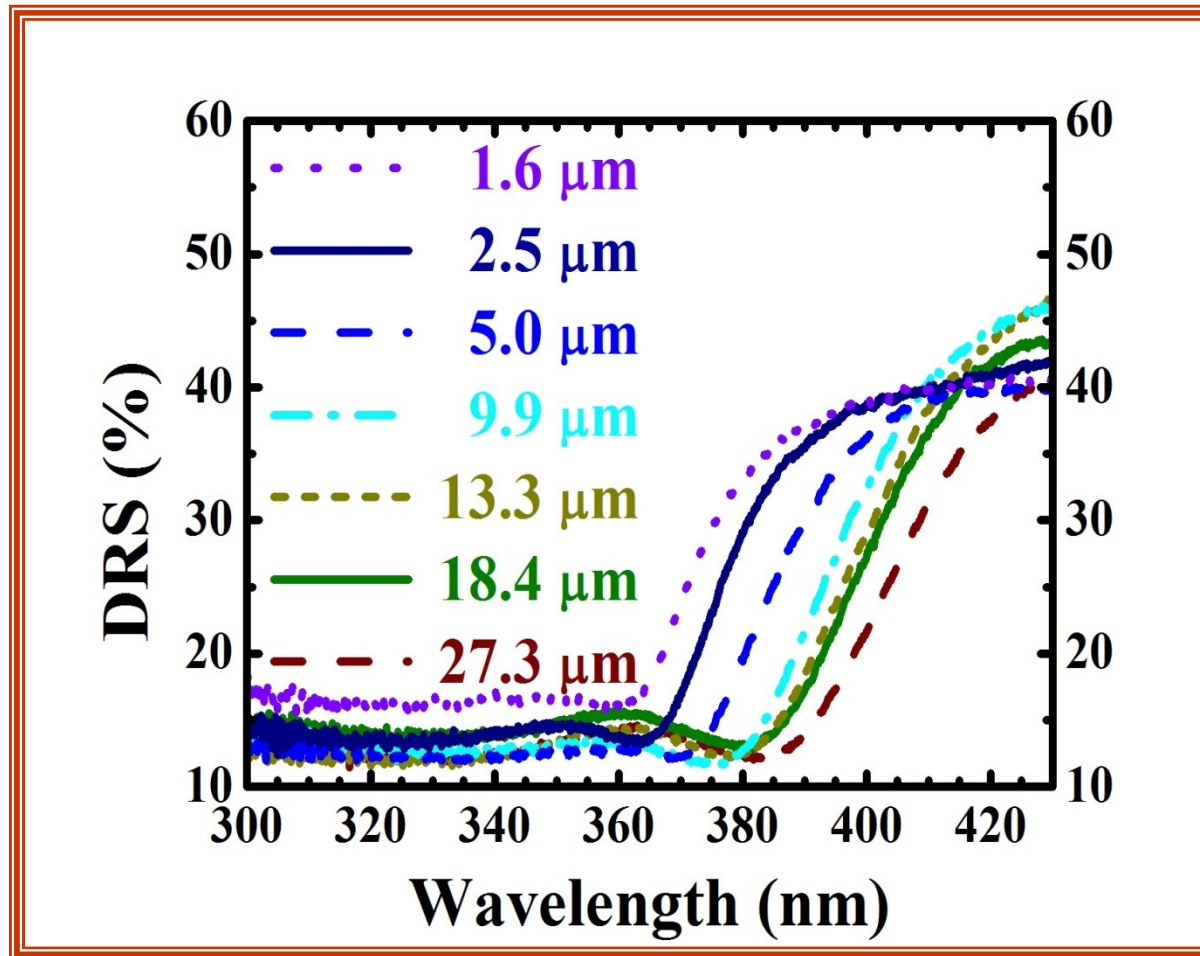
- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

---

# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

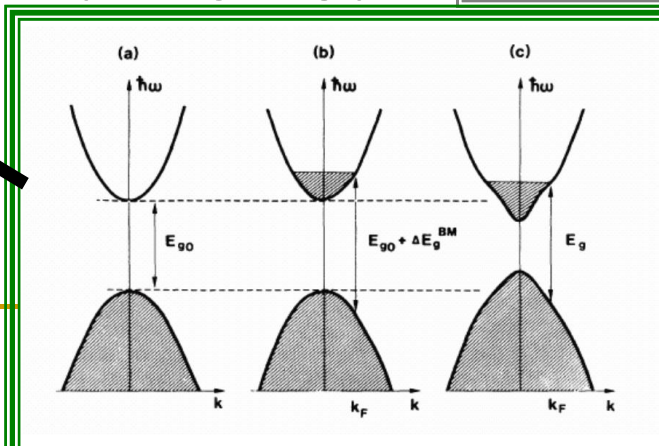
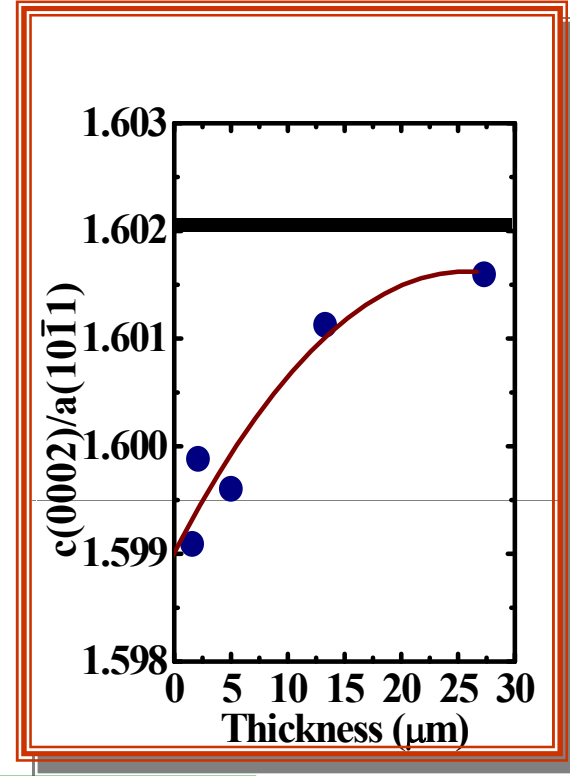
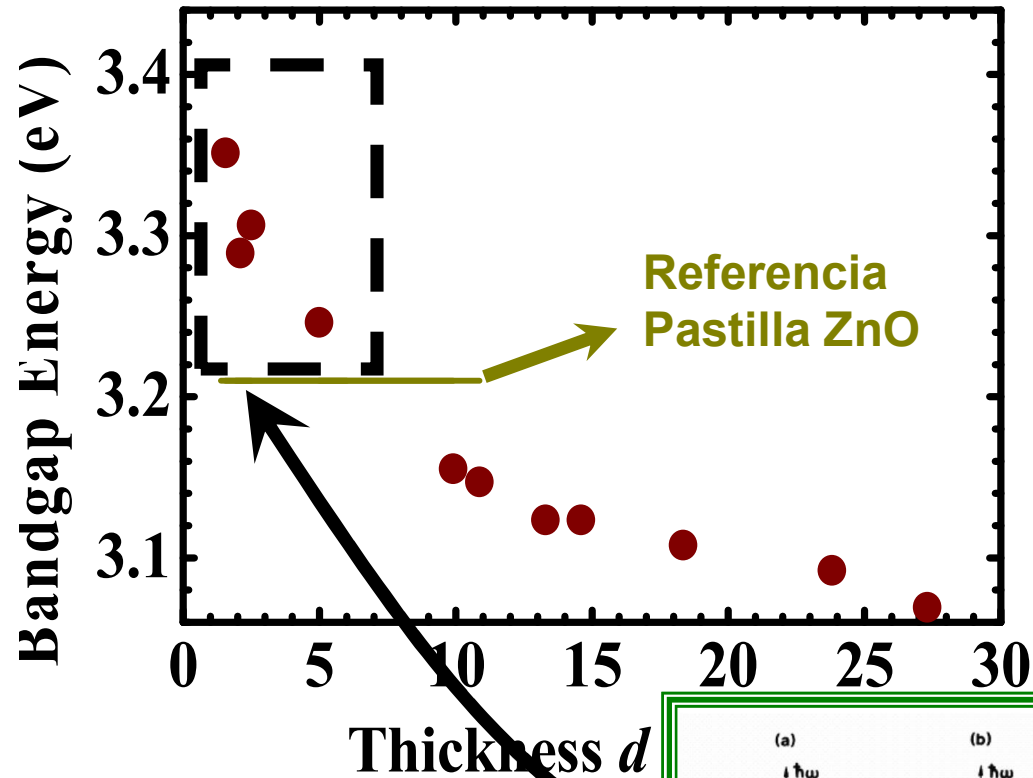
# Reflectancia contra Espesor $d$



R. E. Marotti, D. N. Guerra, C. Bello, G. Machado, E. A. Dalchiele;  
*Solar Energy Materials and Solar Cells* 82, 85 – 103 (2004).



# Borde de Absorción vs Espesor $d$

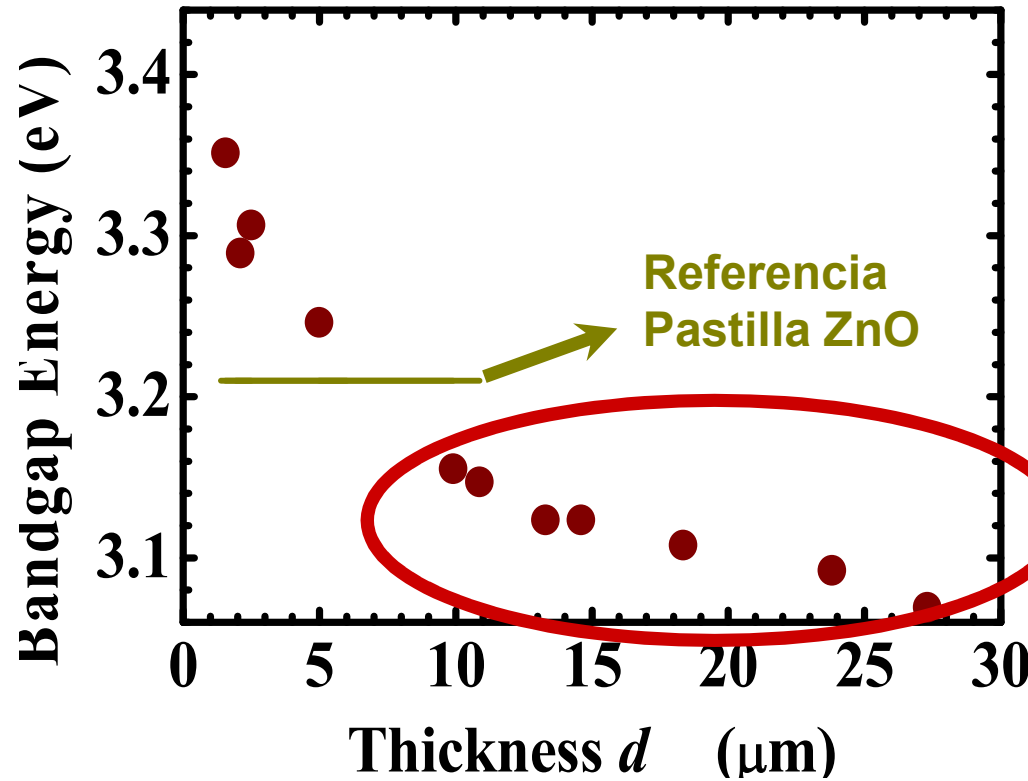


• ZnO tipo  $n$  altamente dopado:

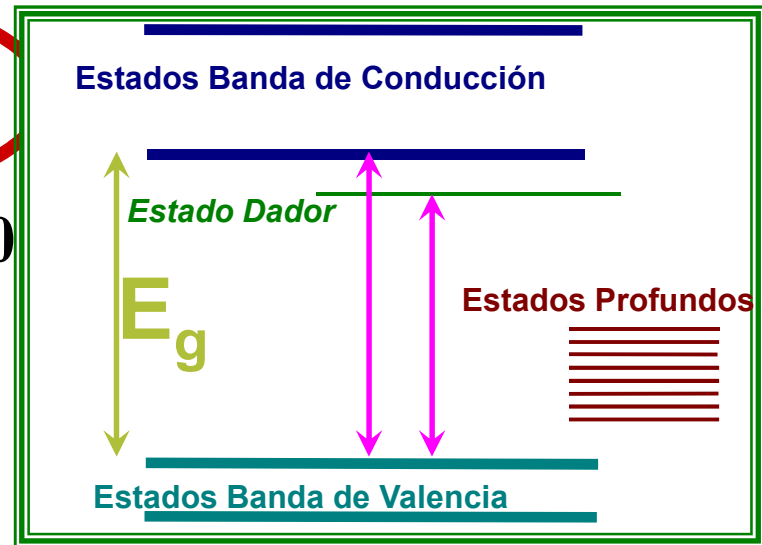
B. E. Sernelius,  
Phys. Rev. B 37

(17), 10244 (1988).

# Borde de Absorción vs Espesor $d$




V. Srikant and D. R. Clarke,  
J. Appl. Phys. 83 (10), 5447 (1998)




---

# Sumario

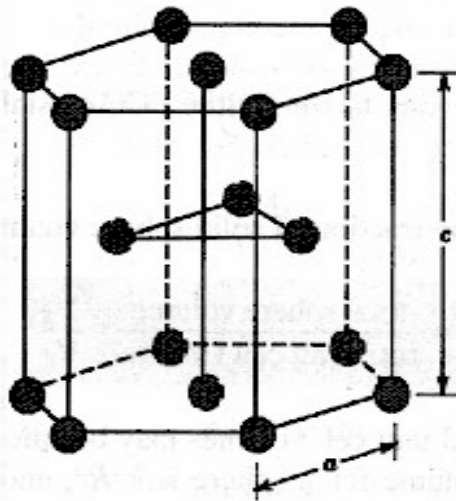
- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

---

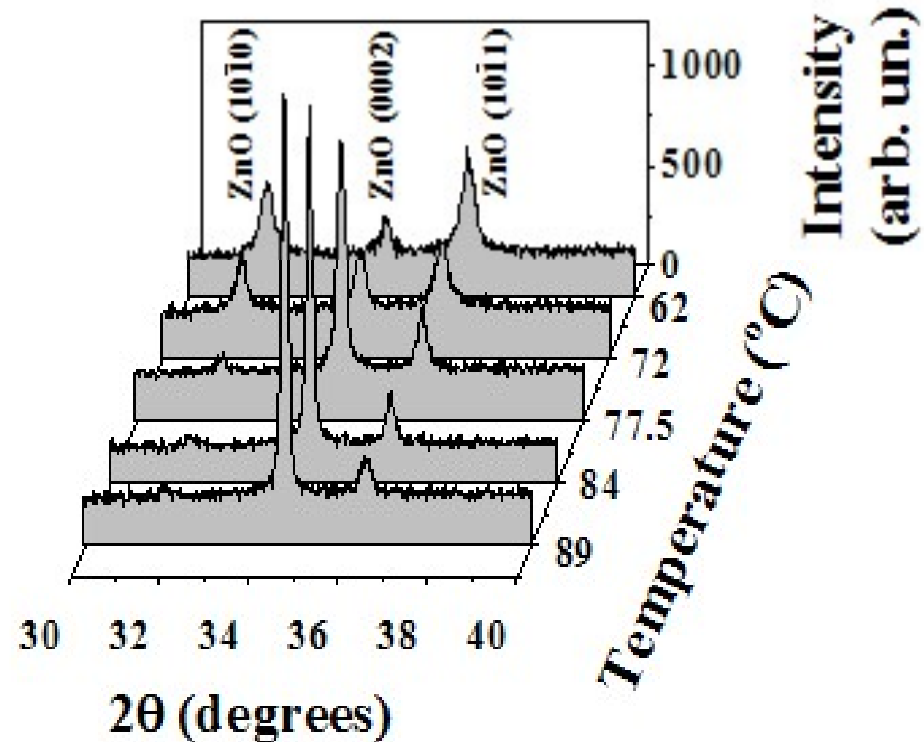
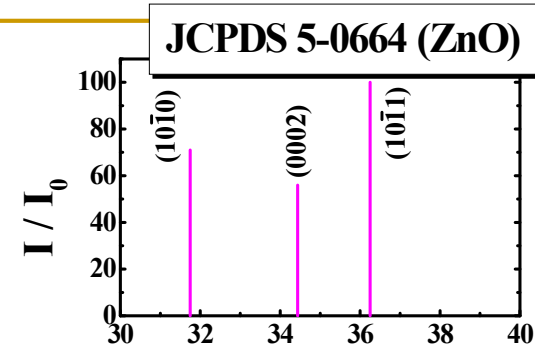
# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - **Temperatura de Deposición.**
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

# Difracción de Rayos X



R. E. Marotti, P. Giorgi, G. Machado, E. A. Dalchiele, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (15), 2356 – 2361 (2006).

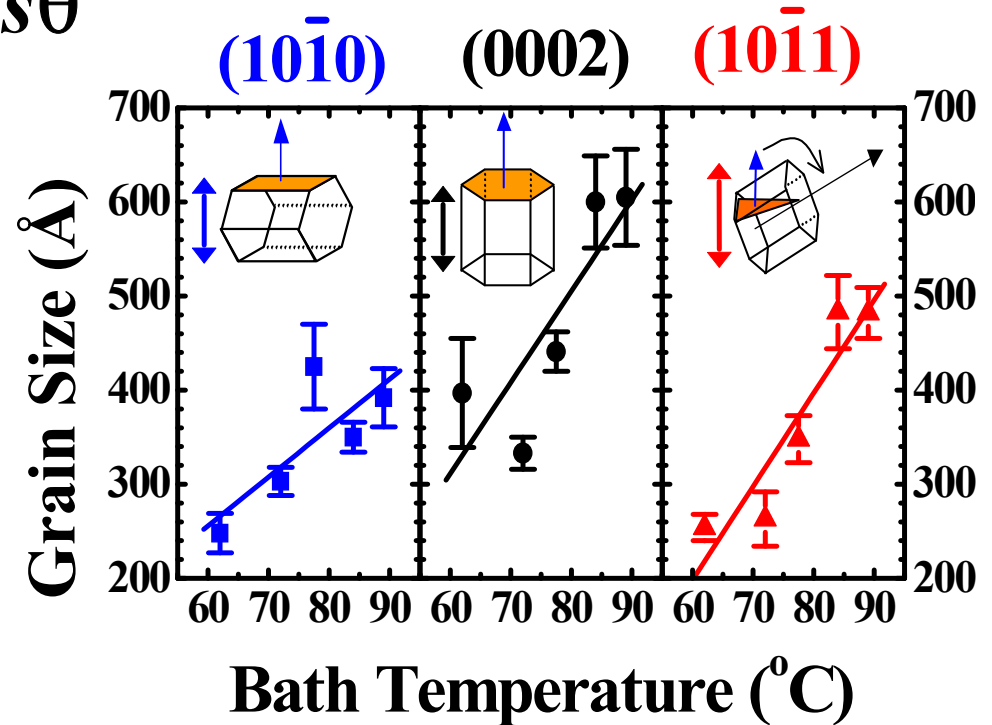


$$c = 5.20 \text{ \AA}, a = 3.25 \text{ \AA}, c/a = 1.602$$

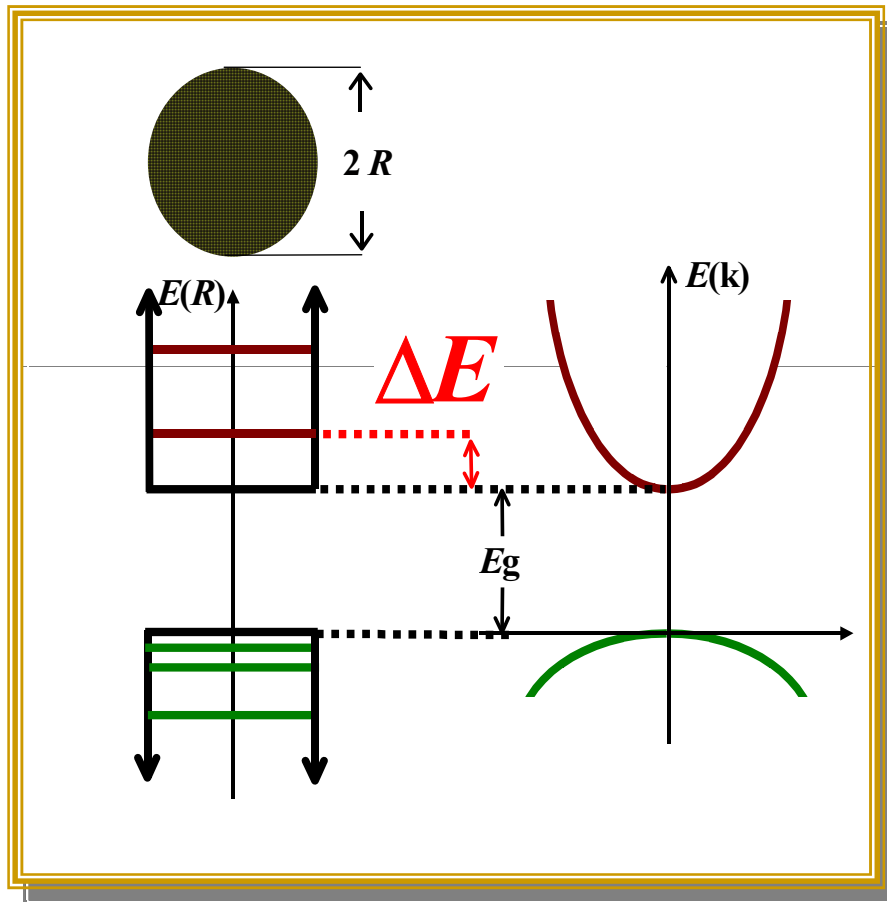
# Tamaño de Cristalitos $D$ contra Temperatura del Baño

Fórmula  
Scherrer:  $D \propto \frac{\lambda}{\Delta\theta \cos\theta}$

Tamaño de Cristalito $D$ (Å)				
Temperatura (°C):		62	77.5	89
Pico de Difracción	$10\bar{1}0$	248	425	392
	0002	397	441	605
	$10\bar{1}1$	254	348	482



# Confinamiento Cuántico.

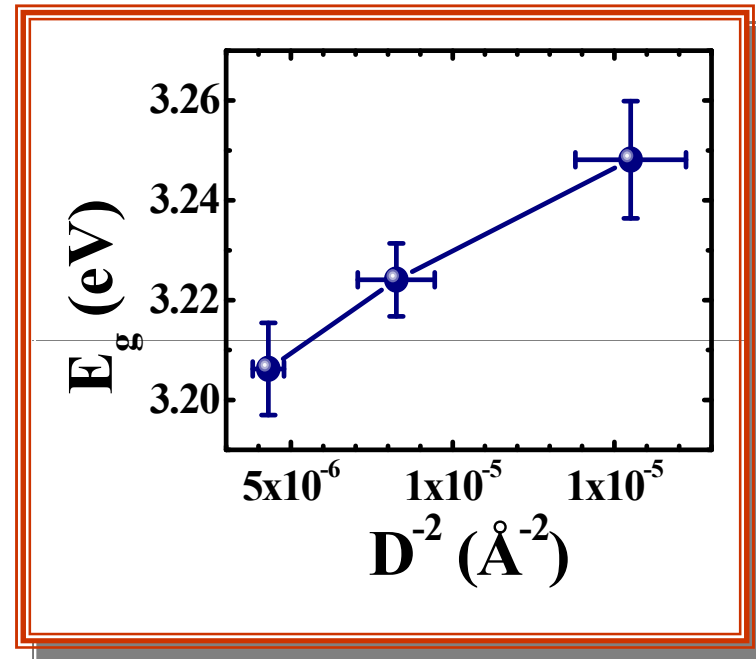
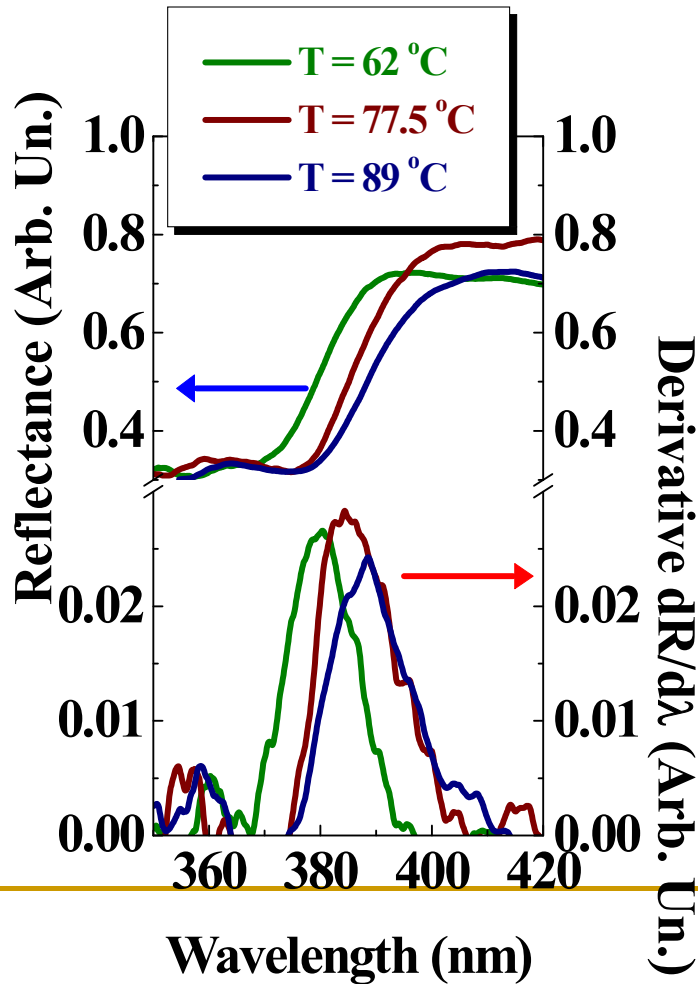


**Modelo Simple:**

$$\Delta E \propto \frac{1}{R^2}$$

**$R = D/2$ : Radio de los nanocristales.**

# Reflectancia contra Temperatura del Baño




$$\Delta E_g \propto \frac{1}{D^2} \Rightarrow QC$$




---

# Sumario

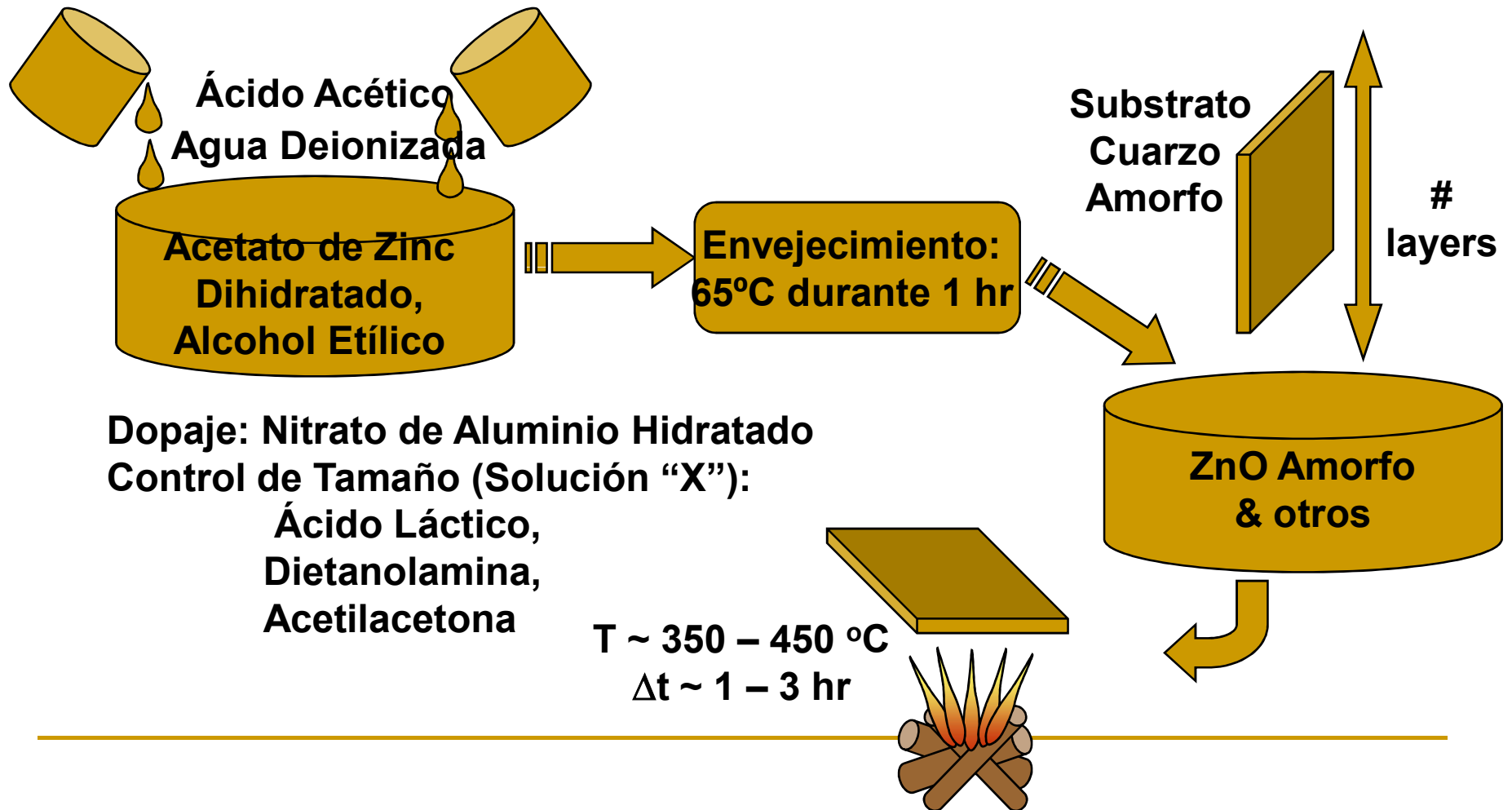
- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - **Temperatura de Deposición.**
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

---

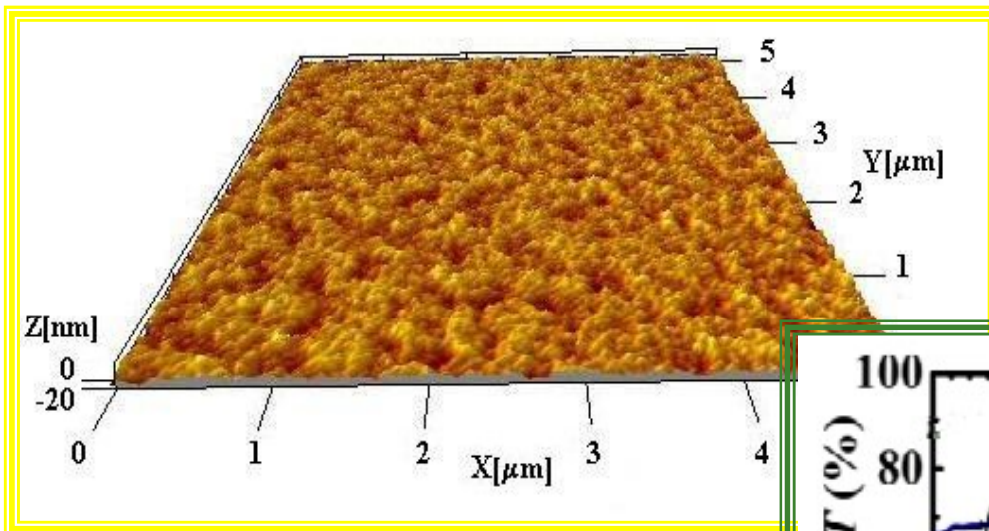
# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 
-

# Sol-Gel & Dip Coating

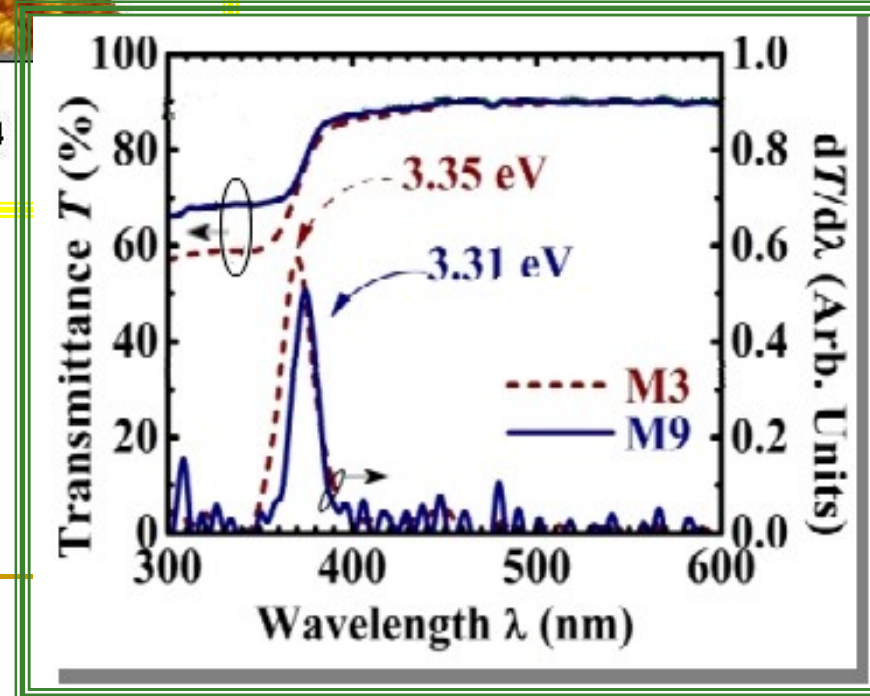


# Películas de Espesor y Tamaño de Cristales Nanométricos

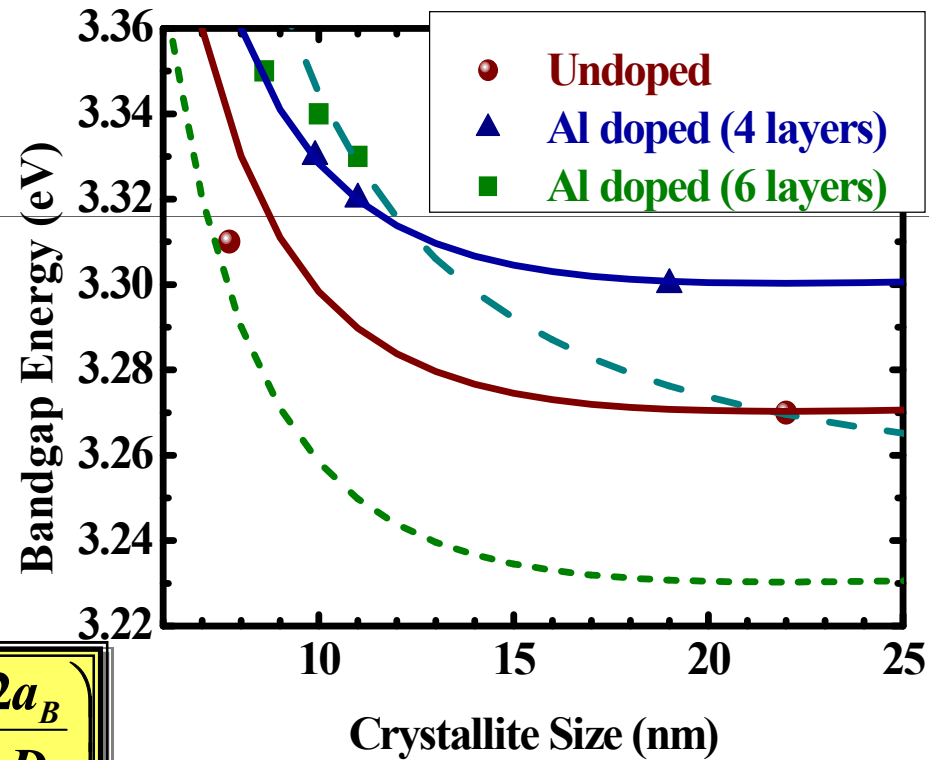
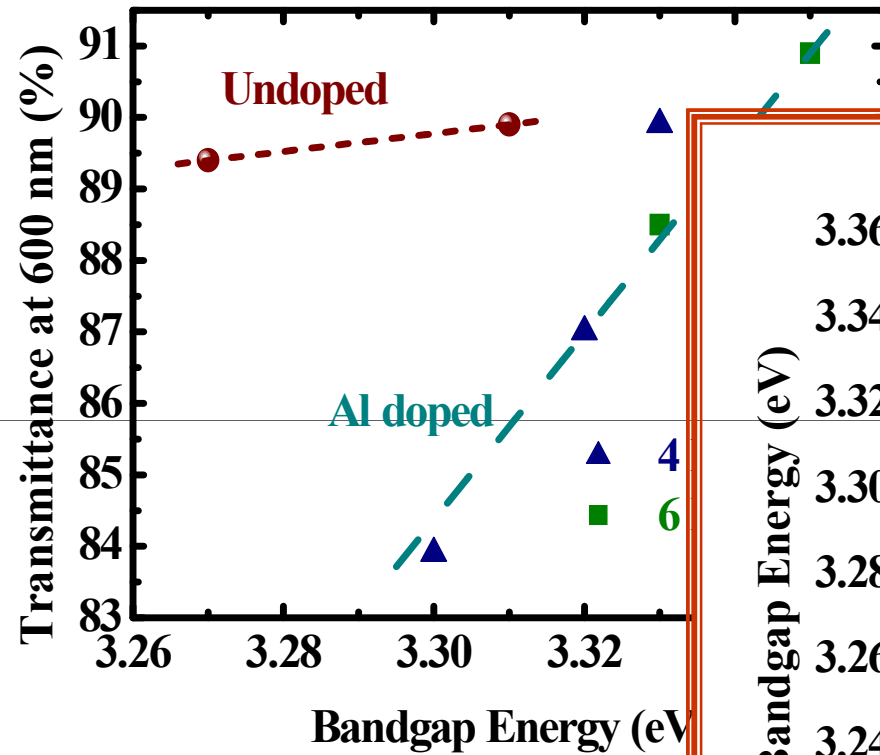


C. D. Bojorge, H. R. Cánepa, U. E. Gilabert, D. Silva, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, 18 (2), 1119 (2007).

$d$  (espesor) = 20 – 30 nm,  
 $D$  (tamaño crist.) = 7 – 20 nm.



# Propiedades Ópticas sol-gel ZnO



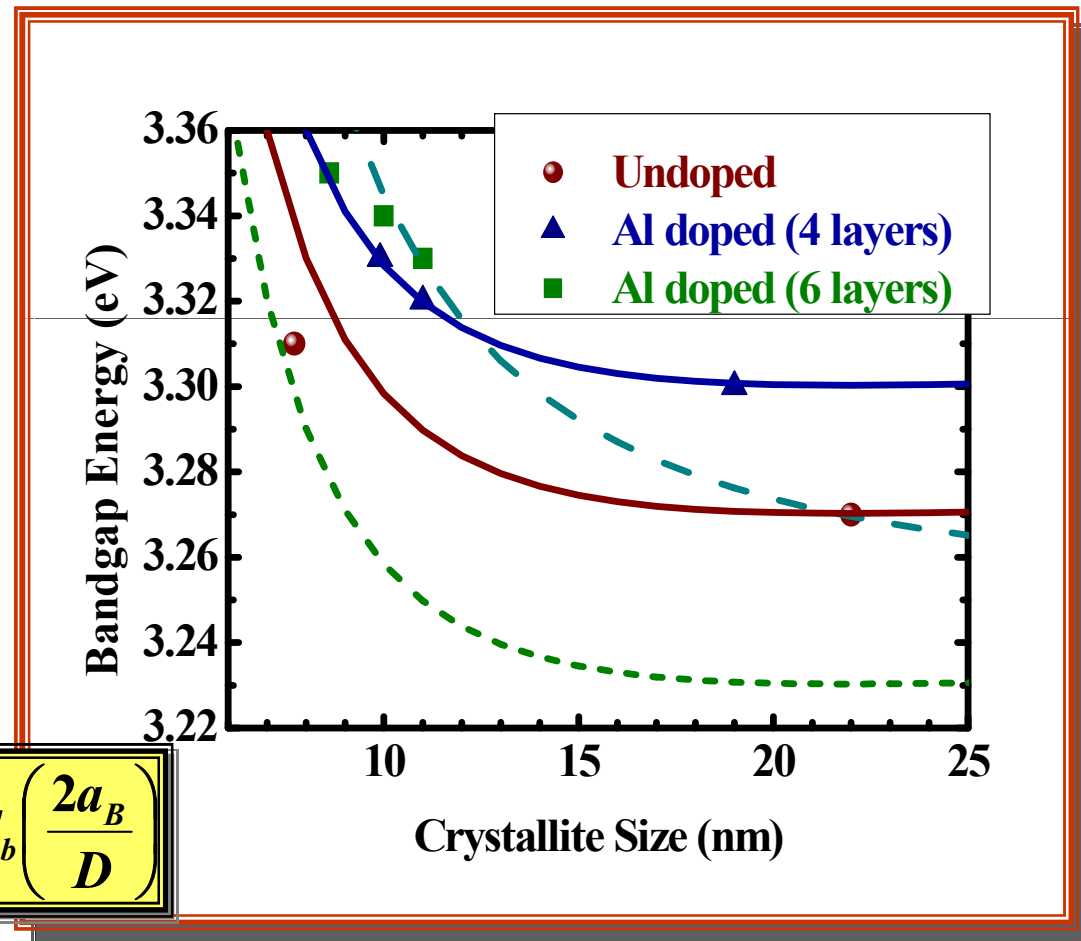
$$\Delta E_g \approx E_b \left( \frac{2\pi a_B}{D} \right)^2$$

QC

$$-3.6 E_b \left( \frac{2a_B}{D} \right)$$

1<sup>er</sup> orden e-h

# Propiedades Ópticas sol-gel ZnO



$$\Delta E_g \approx E_b \left( \frac{2\pi a_B}{D} \right)^2$$


QC

$$-3.6 E_b \left( \frac{2a_B}{D} \right)$$

1<sup>er</sup> orden e-h

---


# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 



---

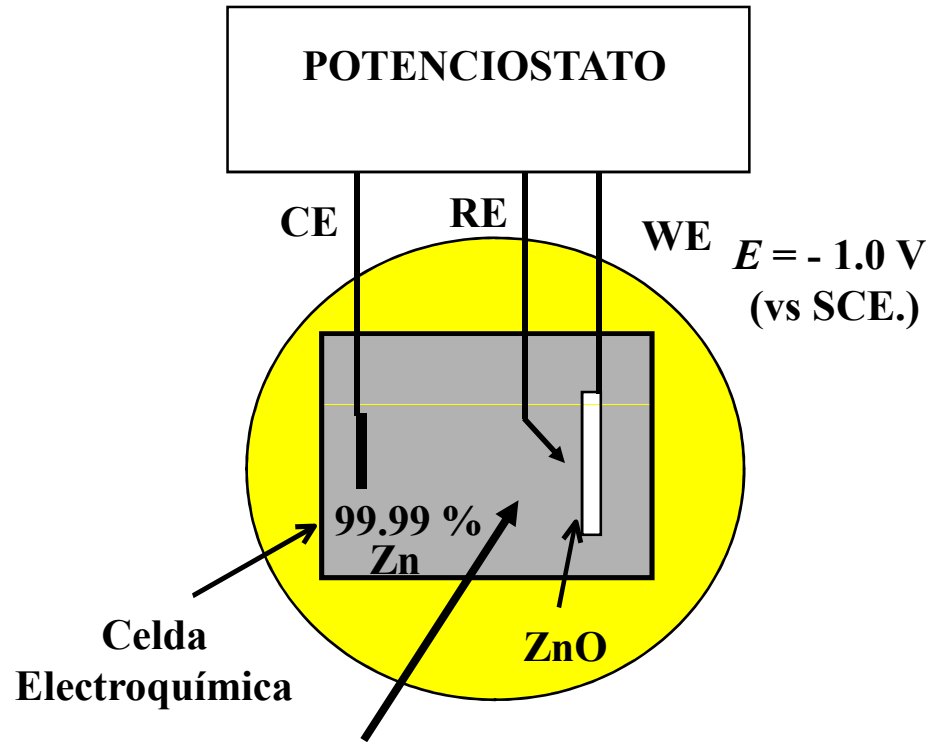
# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - **Nanovarillas de ZnO.** 
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
-

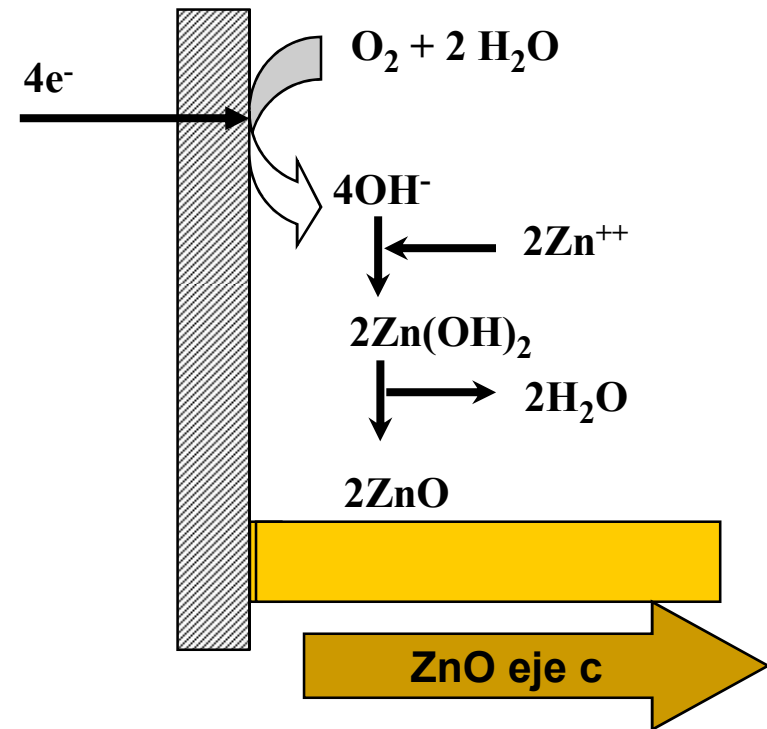


# Experimental

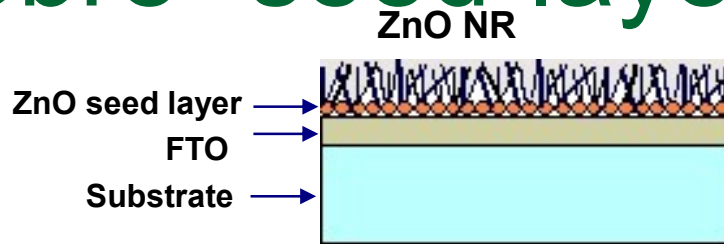
Electrodeposición catódica:



$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : 1 mM  
 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ : 0.1 M  
pH = 6.8  
T = 70 °C

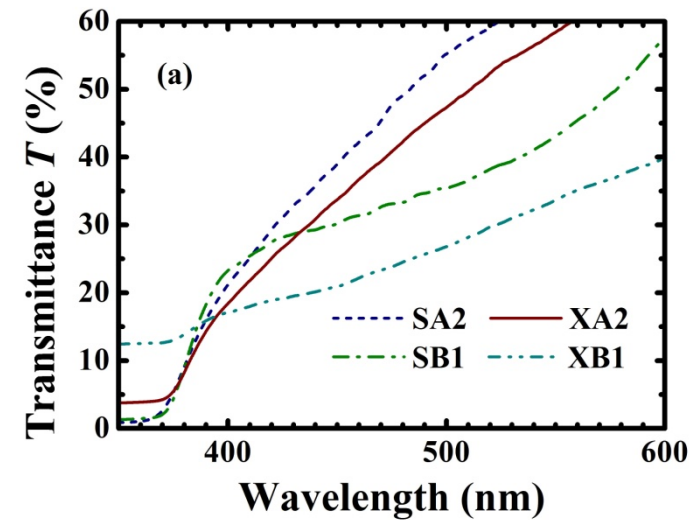
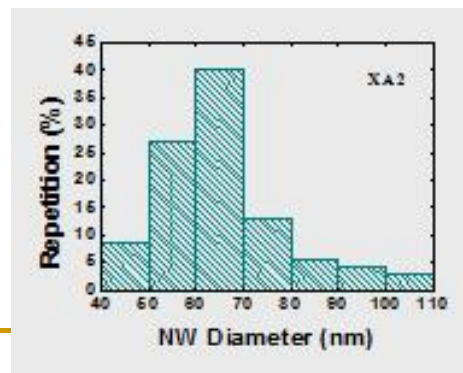
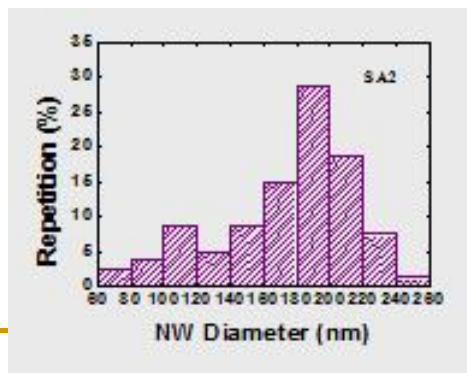
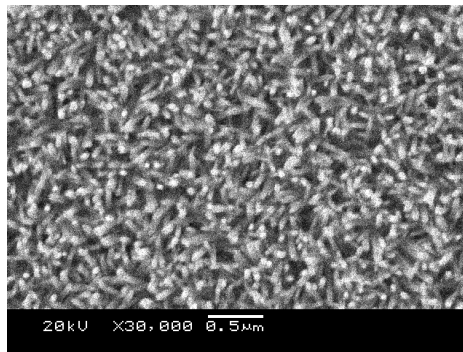
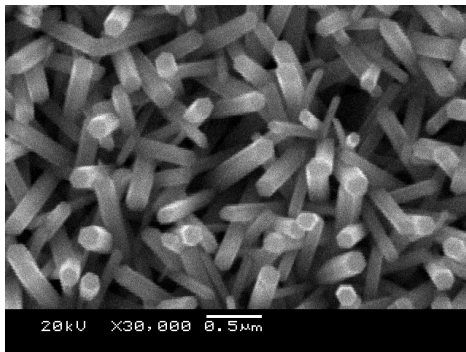


# Nanovarillas ZnO: sobre “seed-layer” (capa semilla).




C. D. Bojorge, V. R. Kent, E. Teliz, H. R. Cánepa, R. Henríquez, H. Gómez, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele,

*Physica Status Solidi A*, **208** (7) 1662–1669 (2011).




---

# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - **Nanovarillas de ZnO.** 
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
-

---

# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - **Dispersión de la Luz.** 
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
-

# Dispersión de Luz en Nanovarillas de ZnO



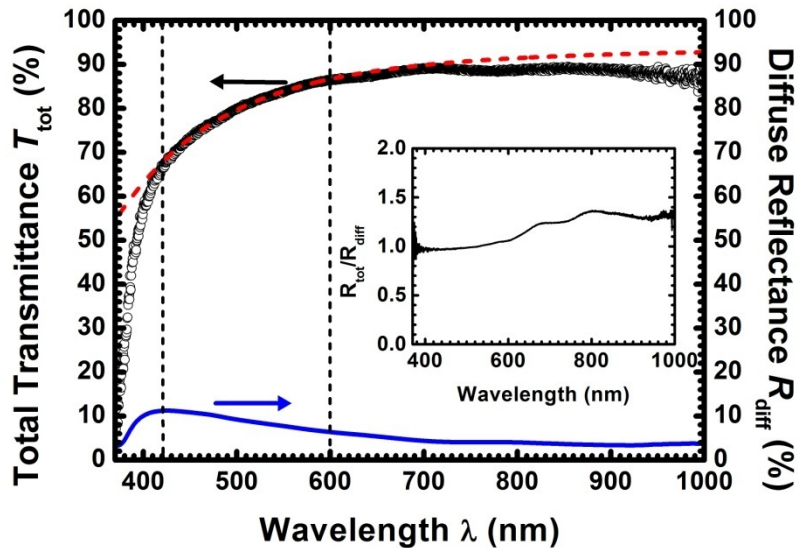
Esfera Integradora + Espectrofotómetro de Fibra Óptica

$T_{dir}$ : Transmitancia Directa.

$T_{tot}$ : Transmitancia Total.

$R_{tot}$ : Reflectancia Total.

$R_{diff}$ : Reflectancia Difusa

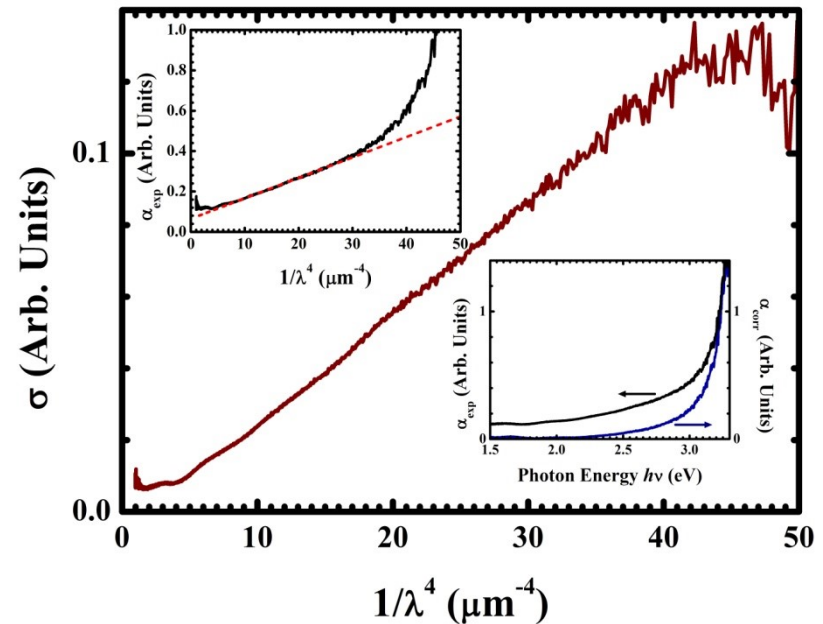


$$\alpha_{exp} \equiv -\ln T_{tot}$$

$$T_{dir} \propto e^{-(\alpha+\sigma)d}$$

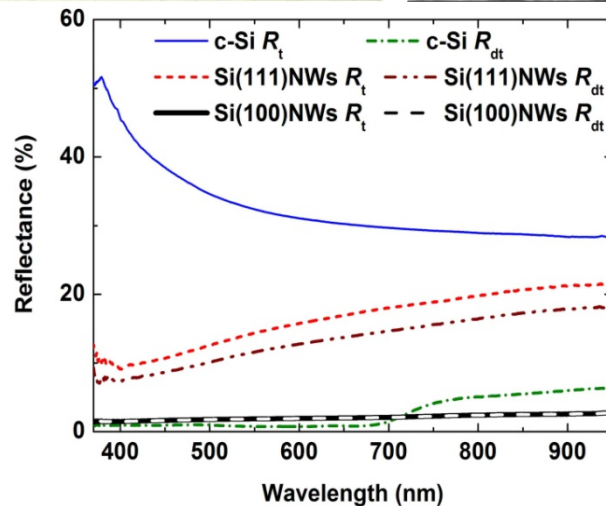
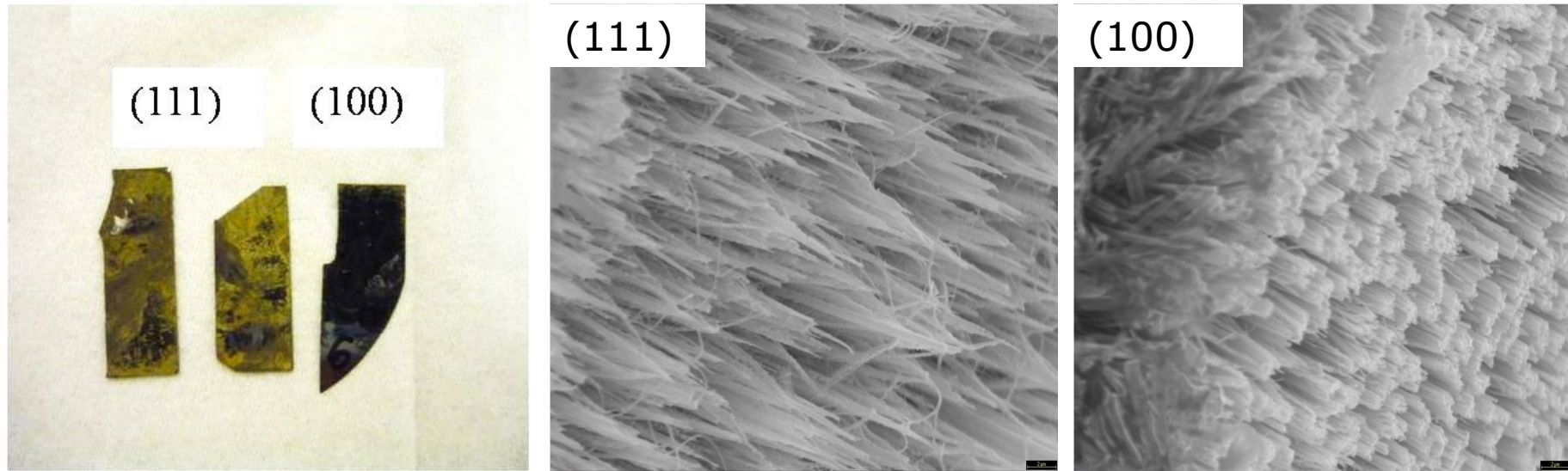
$$F_{KM} \equiv \frac{(1 - R_{diff})^2}{2R_{diff}} \approx \frac{\alpha}{\sigma}$$

C. J. Pereyra, R. E. Marotti, G. Guerguerian, F. Elhordoy, L. Campo, L. I. Amy, D. L. Gau, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, *Energy and Environment Focus* 2 (4) 257-269 (2013).



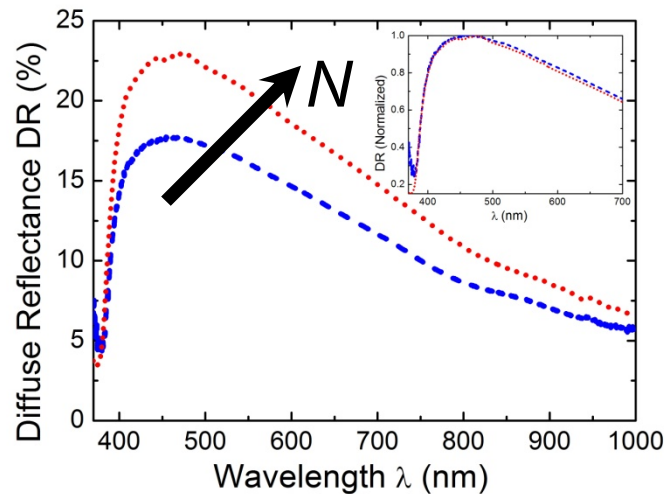
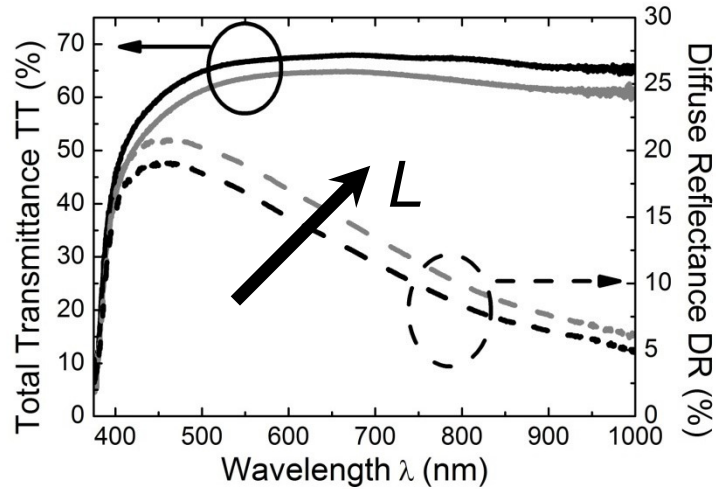
# Nanohilos de Si

J. A. Badán, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele, D. Ariosa, F. Martín, D. Leinen, E. Ochoa, J. R. Ramos-Barrado, *Journal of Materials Research* **30**, (6), 753-760 (2015).

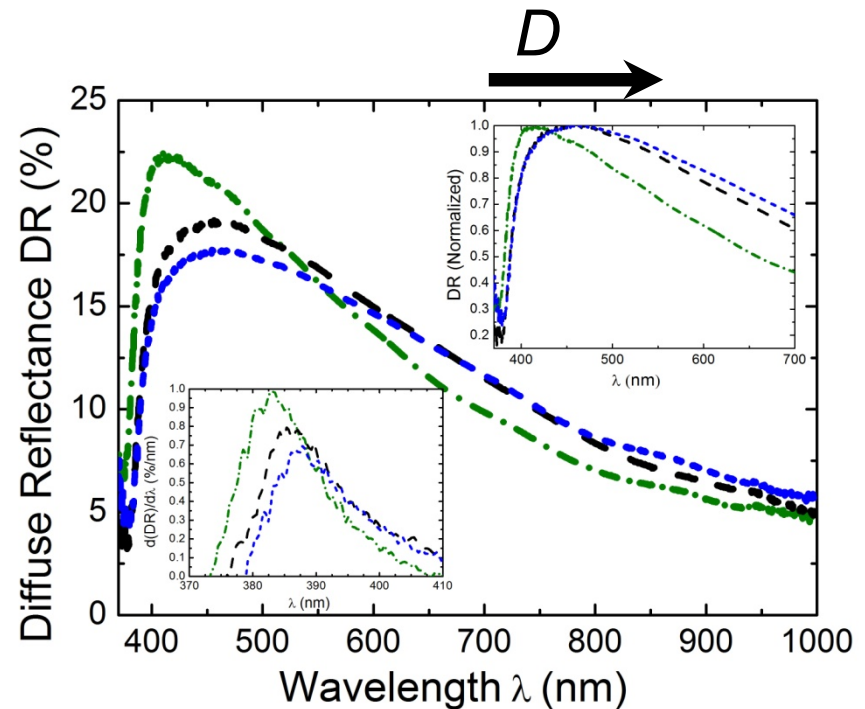


- $R_t$ : Reflectancia Total.
- $R_{dt}$ : Reflectancia Difusa Total.
- c-Si: Silicio cristalino.
- Si(XXX)NWs: Nanohilos en substratos de Si según planos (XXX = 111 o 100).

# Dispersión de la Luz en Nanovarillas de ZnO




Nanovarillas:  $L$ : Largo,  
 $D$ : Diámetro,  
 $N$ : Densidad.



---

# Sumario

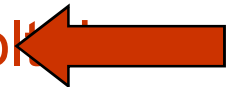
- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - **Dispersión de la Luz.** 
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
-



---

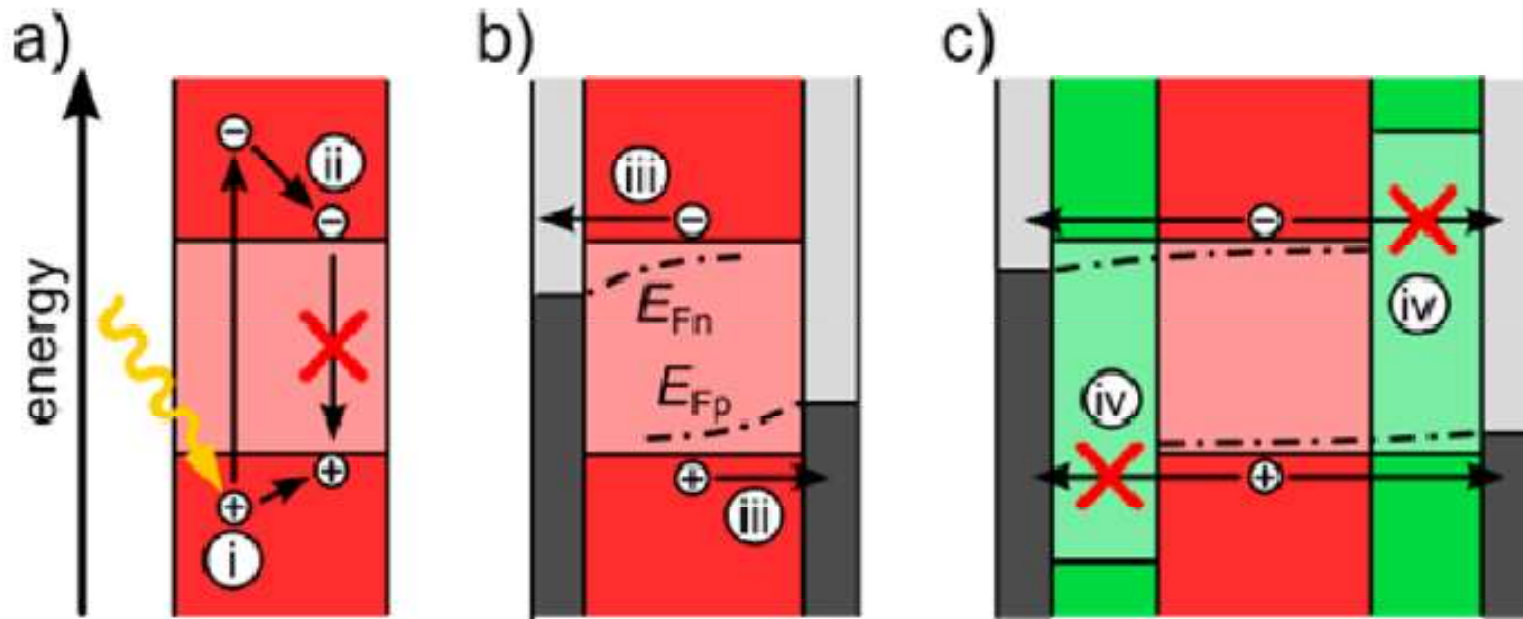
# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - **Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas**
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 



# Principio de Funcionamiento de Celdas Solares Fotovoltaicas

All-oxide Photovoltaics, J. Phys. Chem. Lett. 3, (2012) 3755.



i) Absorción Óptica.

ii) Estado Metaestable.

iii) Separación de Cargas.

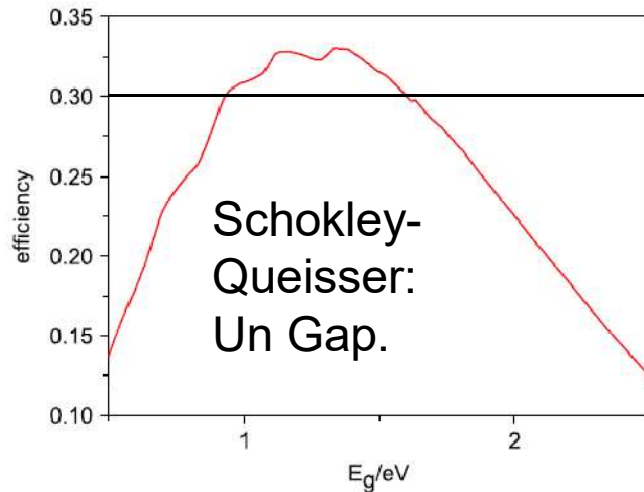
iv) Selectividad en el Transporte.

$\Rightarrow \alpha$ : coef. de absorción.

$\Rightarrow E_g$ : energía del gap.

Heteroestructuras

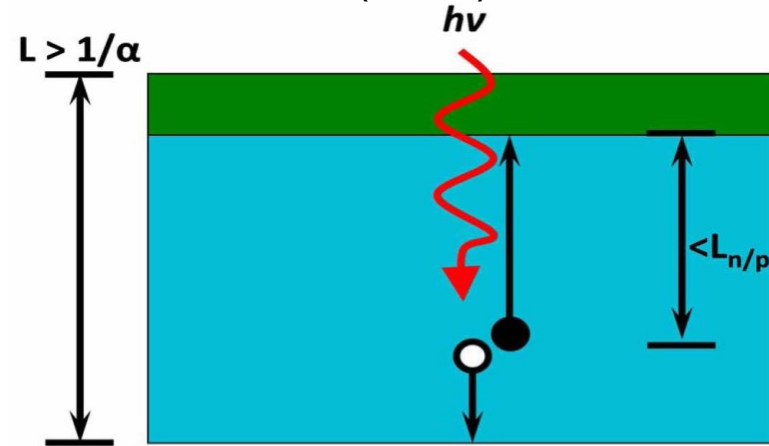
# Aumento de Eficiencia de Celdas Solares Fotovoltaicas



S. Siebentritt, Solar Energy Mater. Solar Cells 95, (2011) 1471.

- v)  $0.9 \text{ eV} < E_g < 1.7 \text{ eV}$ .
- vi)  $L ; L_n, L_p > 1/\alpha$ .
- vii) Sin discontinuidades para el transporte.

J. M. Spurgeon et al., J. Phys. Chem. C 112 (2008) 6186.



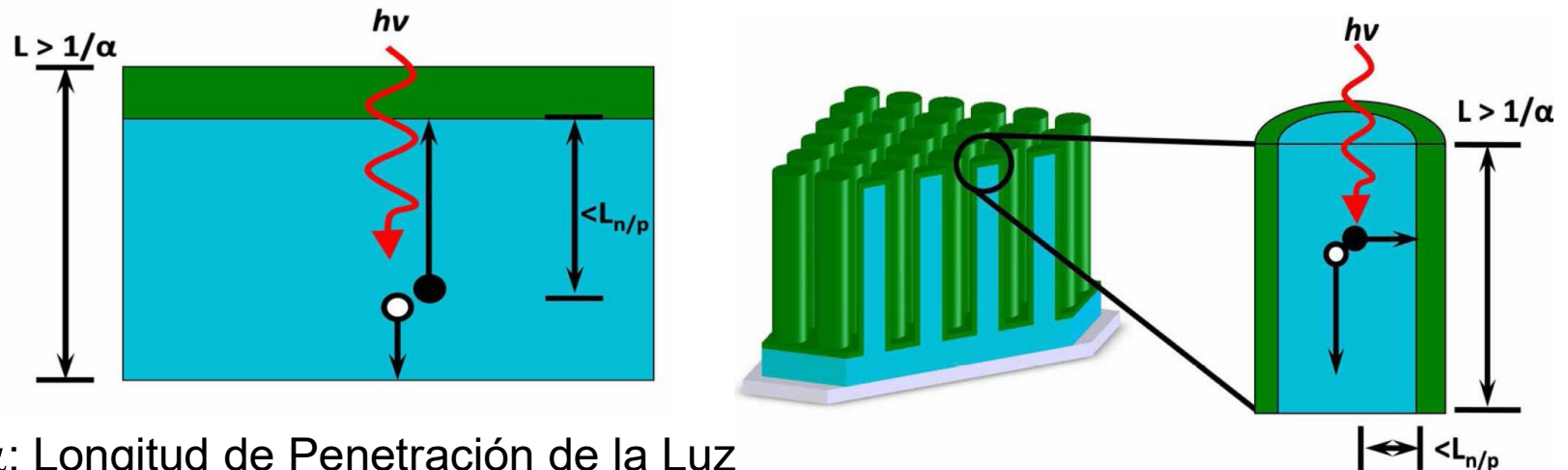
$1/\alpha$ : Long. Penetración de la luz,  
 $L$ : Espesor,  
 $L_n$  o  $L_p$ : Longitudes de Difusión.

$\Rightarrow \alpha$ : coef. de absorción.  
 $\Rightarrow E_g$ : energía del gap.

Heteroestructuras

# Nanoestructuras “Core-Shell”

Nanoestructuras “core-shell” de nanovarillas (NR) inorgánicas para celdas solares fotovoltaicas: juntura p-n en la dirección radial permite desacoplar absorción de luz y recolección de portadores en direcciones ortogonales.

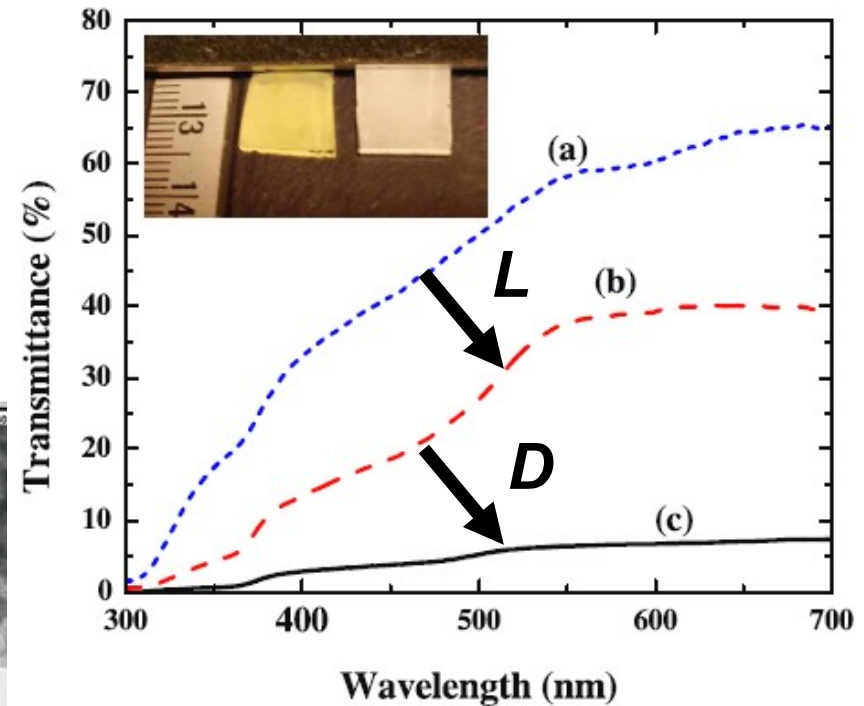
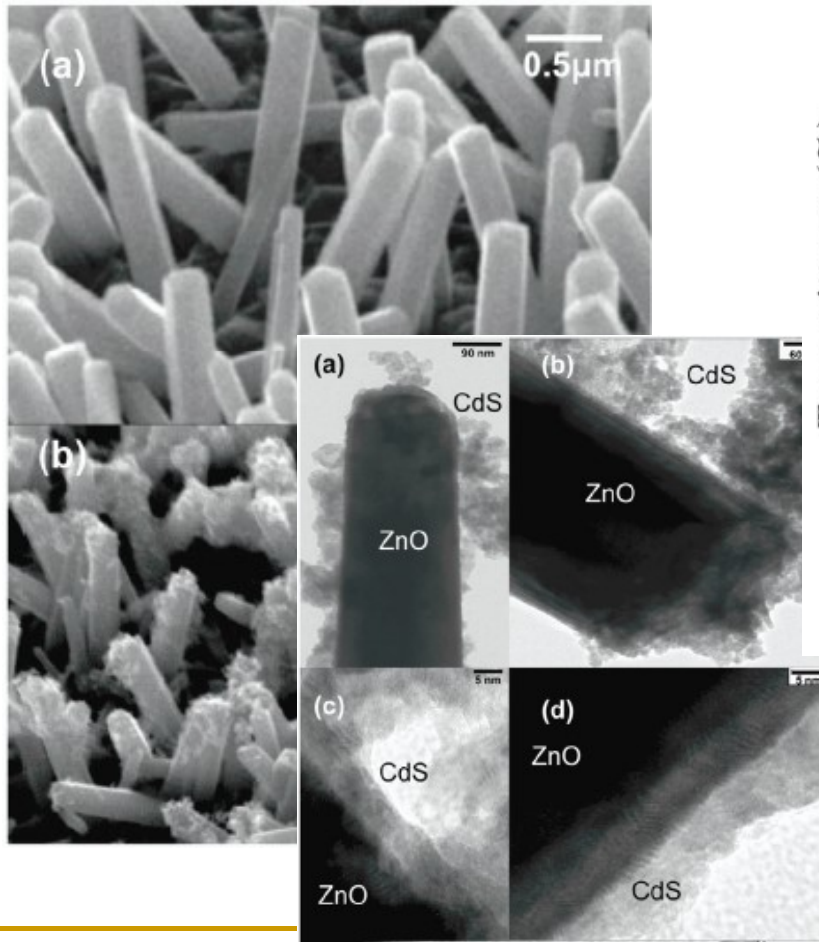


$1/\alpha$ : Longitud de Penetración de la Luz

$L$ : Espesor de la muestra

$L_n$  o  $L_p$ : Longitud de Difusión de los Portadores (Electrones o Huecos).

# Sensibilización: CdS por “dip-coating” SILAR

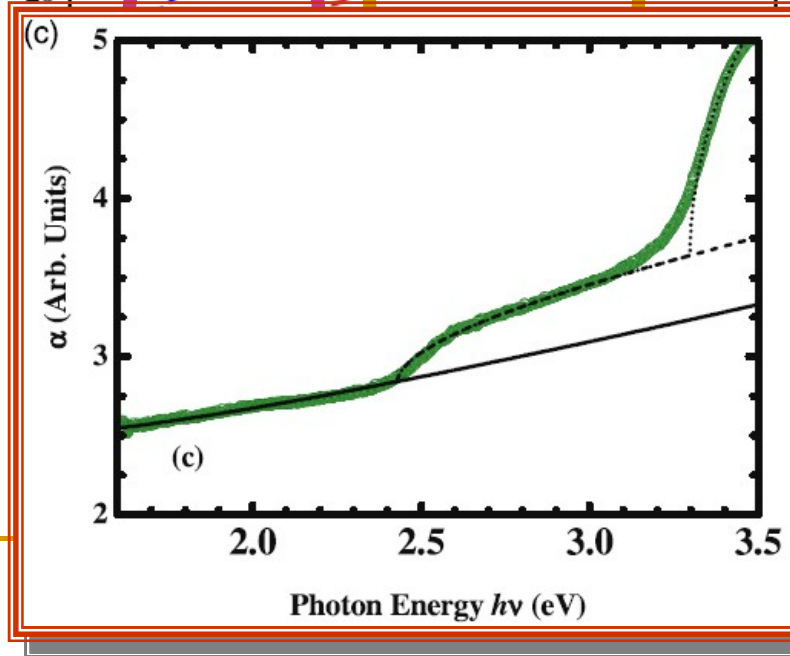
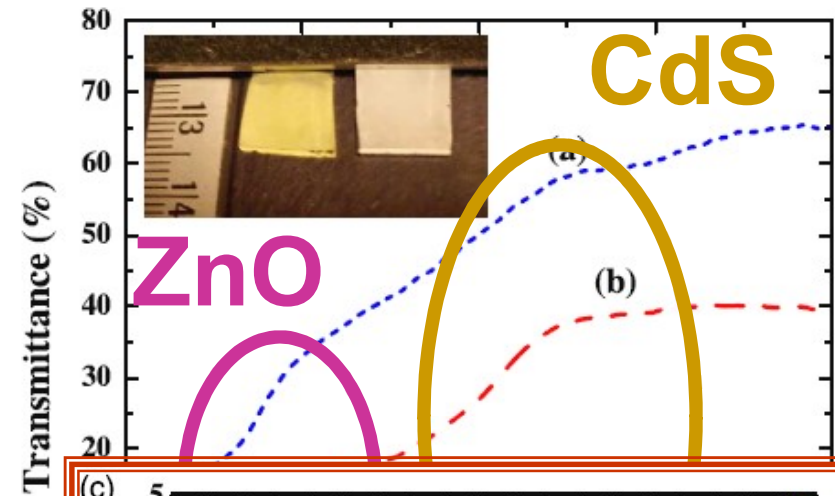
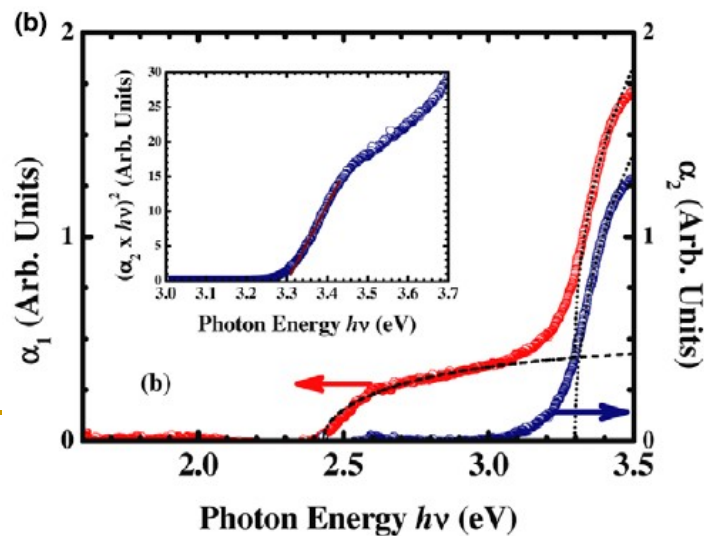
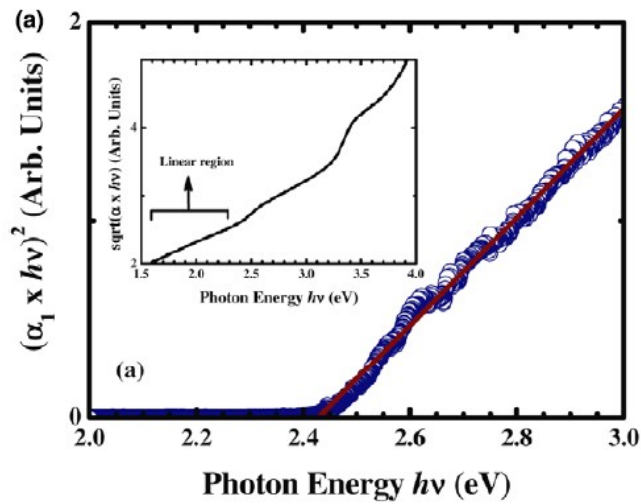


**SILAR: Successive-Ionic-Layer-Adsorption and Reaction**

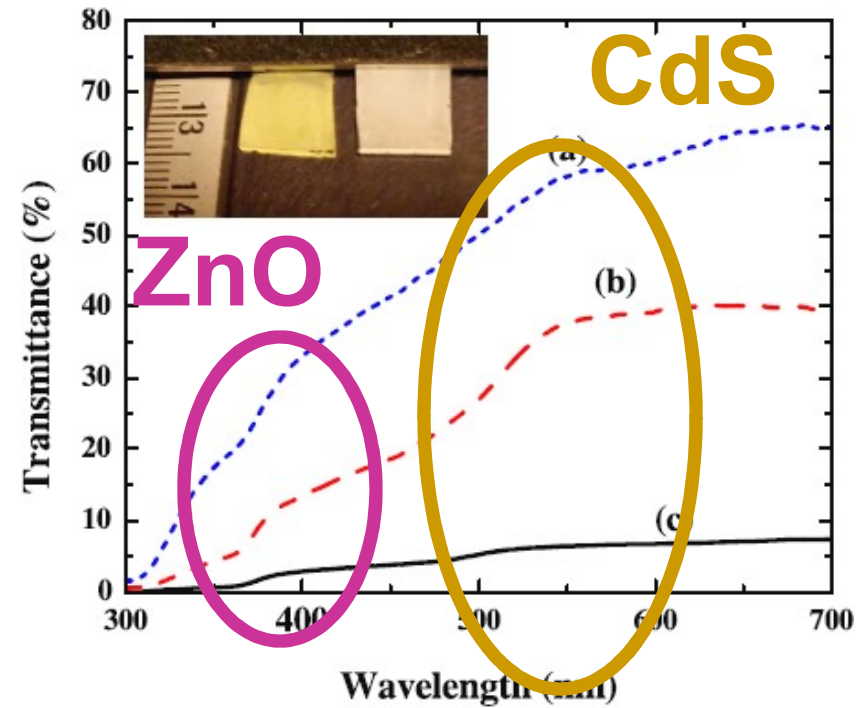
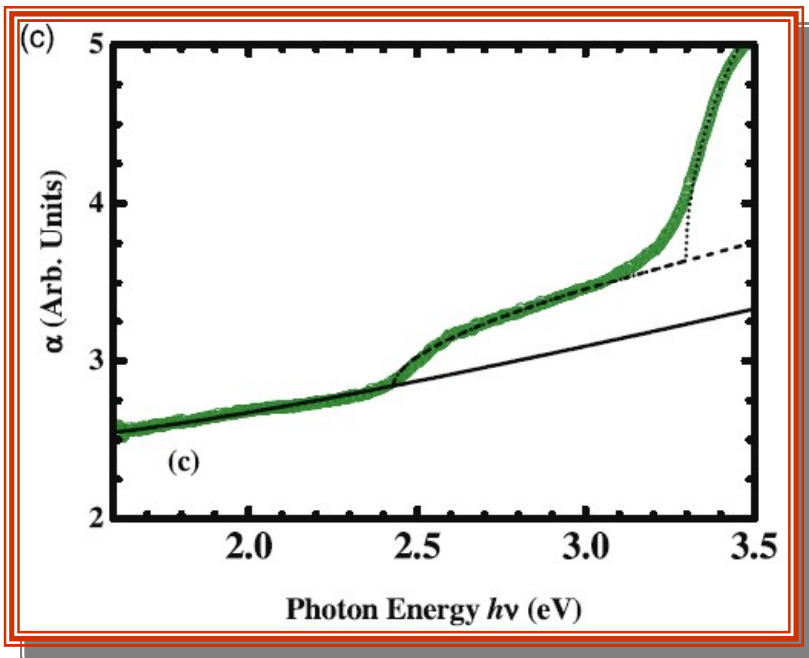
G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, *Nanotechnology* 22 (2011) 505401 (9pp).

CdS:  $d$ : ~ 6-8 nm (tamaño nanocrystal)

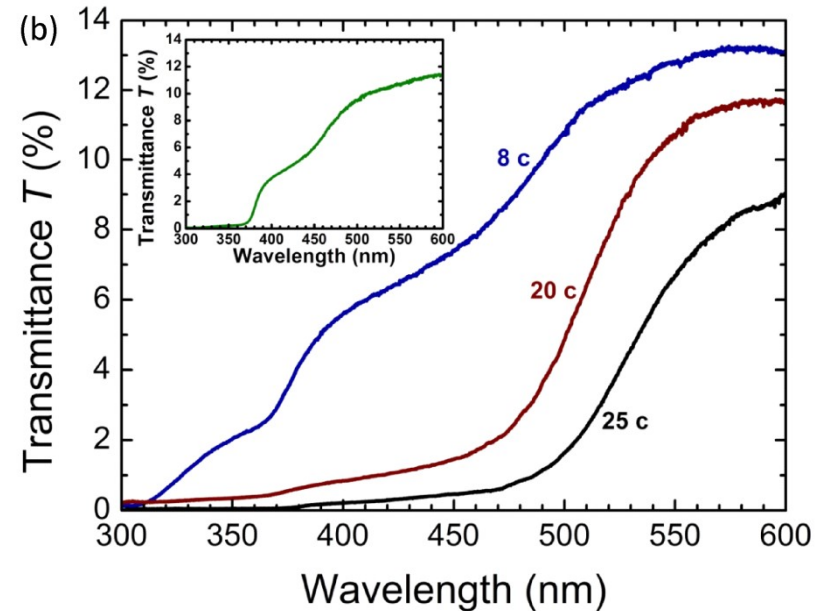
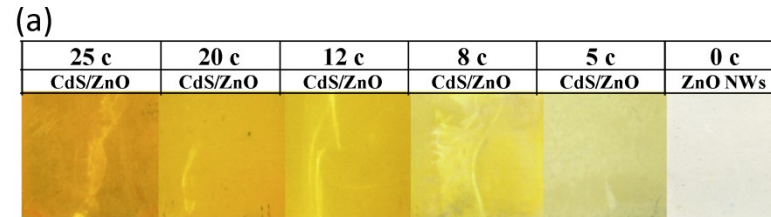
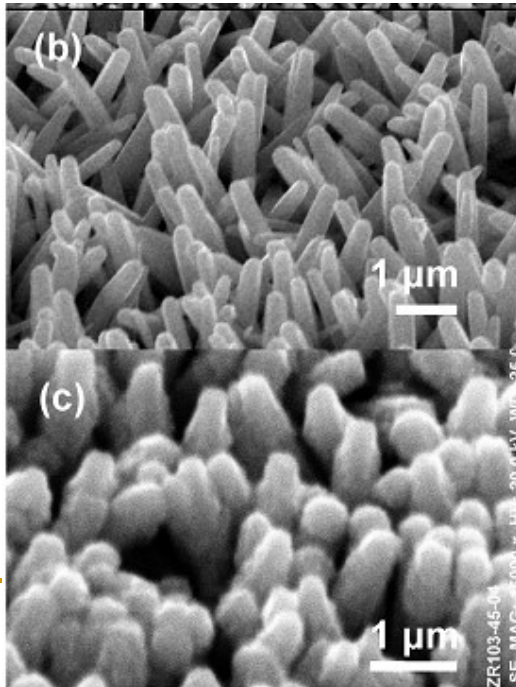
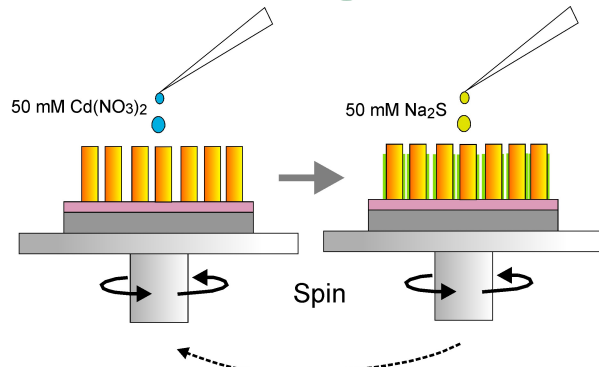
# Sensibilización: CdS por “dip-coating” SILAR



# Sensibilización: CdS por “dip-coating” SILAR



# Sensibilización: CdS por “spin-coating” SILAR



L. Campo, C. J. Pereyra, L. Amy, F. Elhordoy, R. E. Marotti, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2 (2013) Q151-Q158.



# Modelado de las Propiedades Ópticas

Medio Efectivo:

$$0 = f_s \frac{\epsilon_s - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{eff} + (\epsilon_s - \epsilon_{eff})L_s} + f_c \frac{\epsilon_c - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{eff} + (\epsilon_c - \epsilon_{eff})L_c}$$

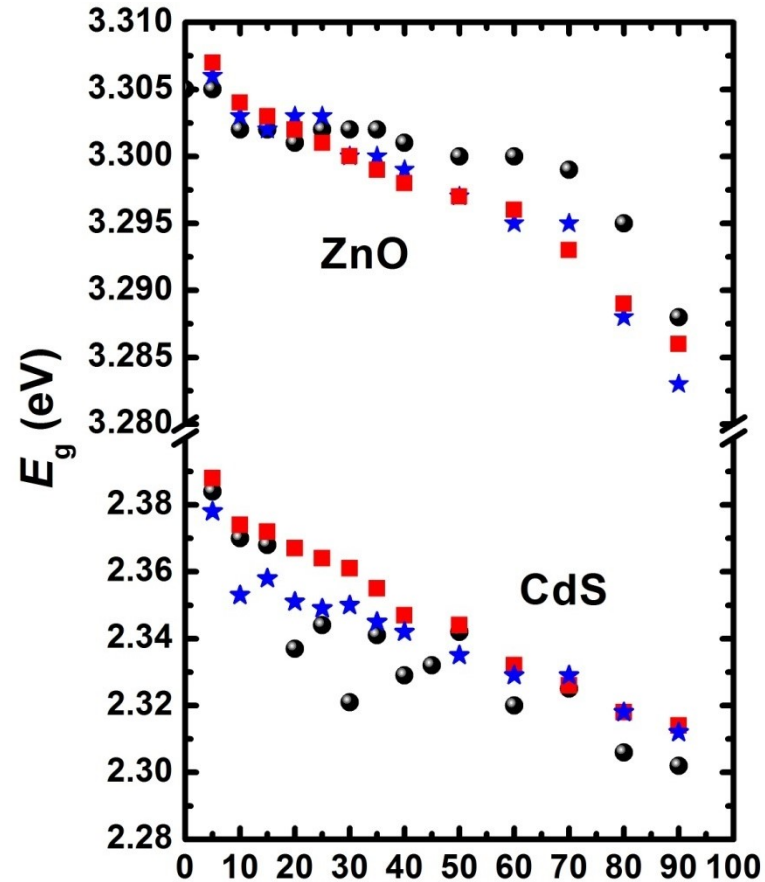
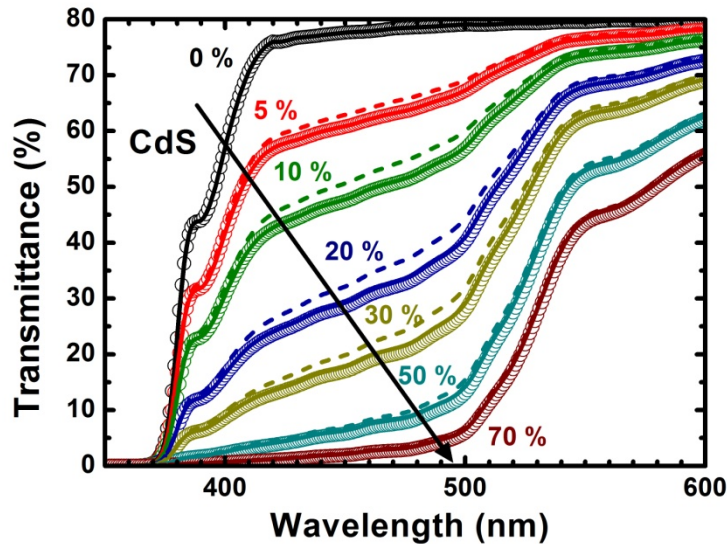
$f_s, f_c$ : fracción de llenado

s: "shell", c: "core"

$\epsilon_s, \epsilon_c, \epsilon_{eff}$ : constantes dieléctricas

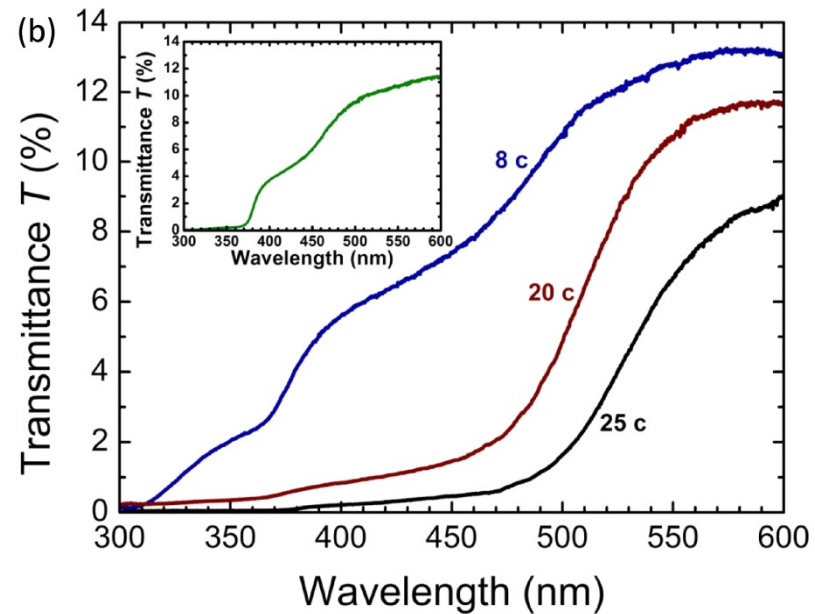
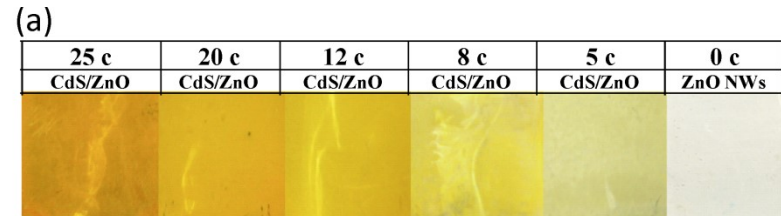
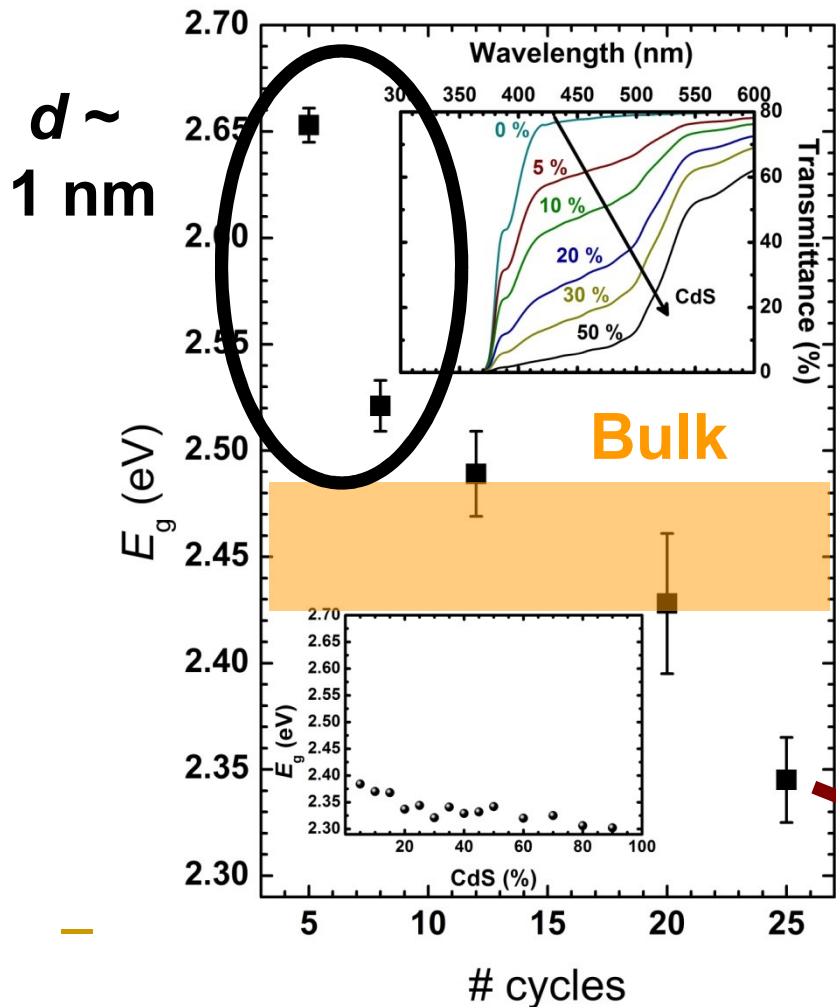
$L_s$  y  $L_c$  son factores de depolarizac

$\sim 1/3$ : esferas,  $\sim 1/2$ : esferas.



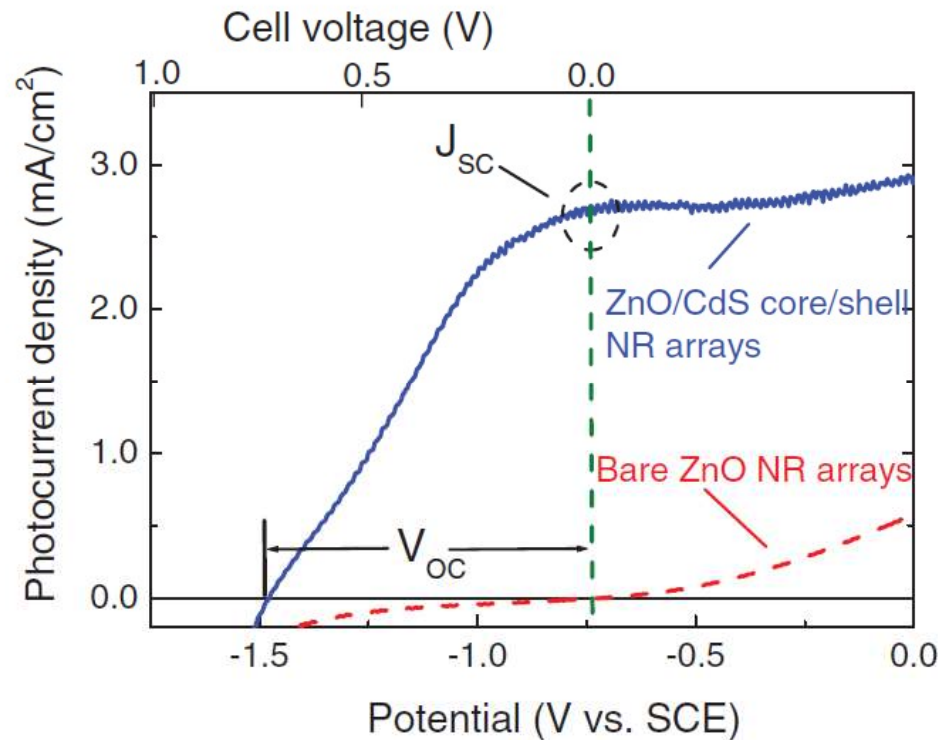
---  $L_s = L_c = 1/2,$   $f_s$  (%)  
 \_\_\_\_\_  $L_s = 1/3, L_c = 1/2,$   
 o o o  $L_s = L_c = 1/3$

# Sensibilización: CdS por “spin-coating” SILAR



Aumento absorción sub-band  
por dispersión de luz

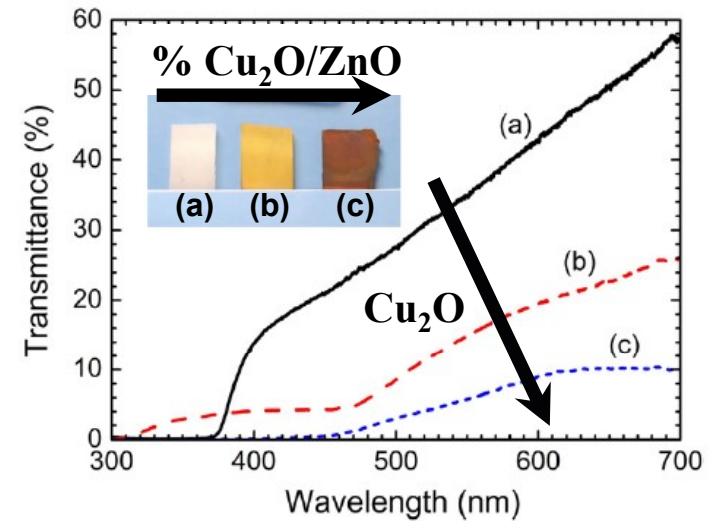
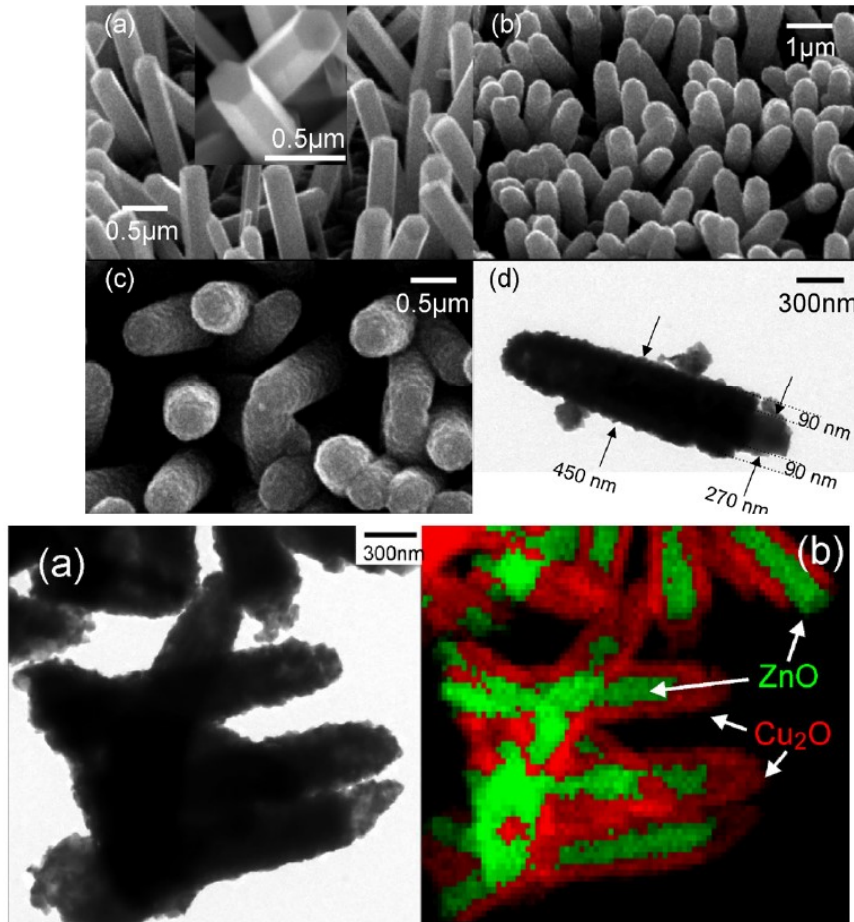
# Celda Fotoelectroquímica



- $J_{sc} = 2.67 \text{ mA/cm}^2$ ,      ◆  $FF = 30 \%$ ,
- $V_{oc} = 0.74 \text{ V}$ ,      ◆  $\eta = 1.48 \%$ .

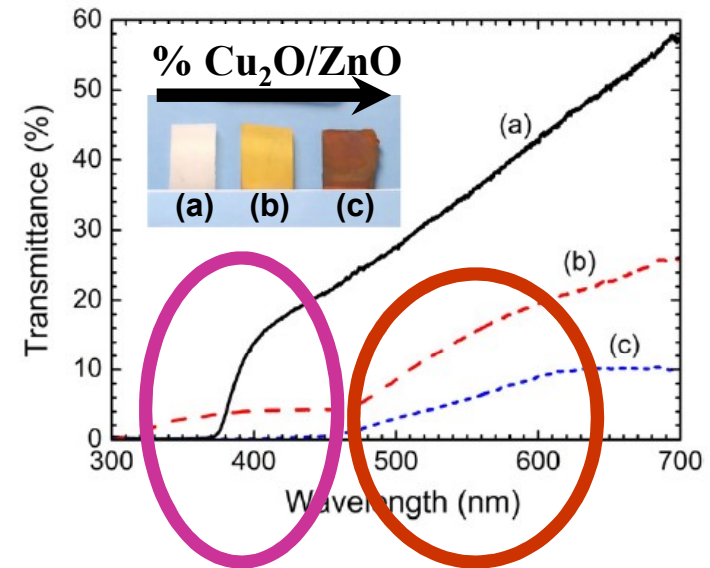
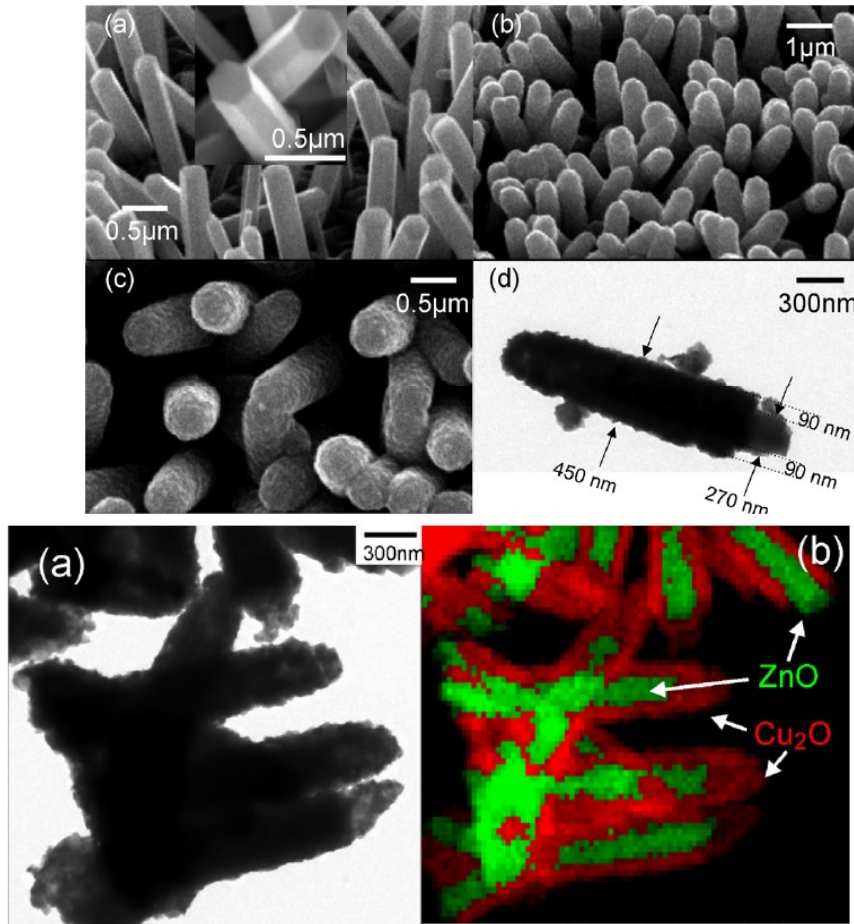
@40 mW/cm<sup>2</sup> & 1 M Na<sub>2</sub>S solución acuosa

# Sensibilización: $\text{Cu}_2\text{O}$



G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, J. Phys D: Appl. Phys. 45 (2012) 245301 (10pp).

# Sensibilización: $\text{Cu}_2\text{O}$

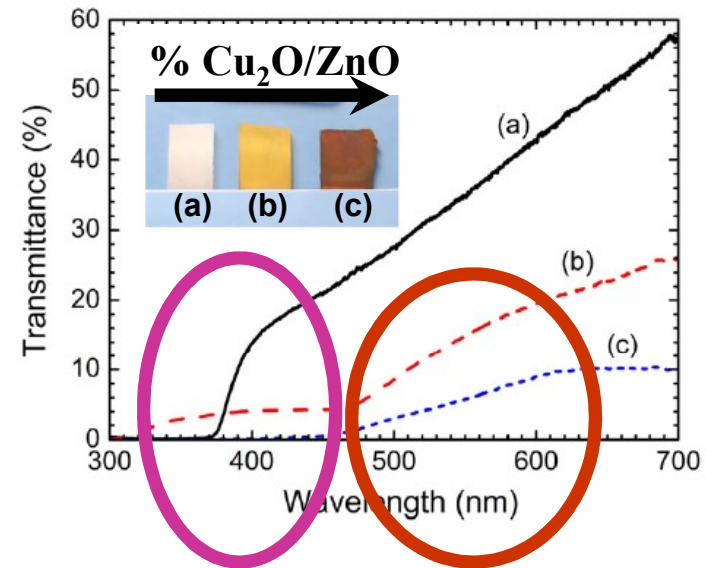
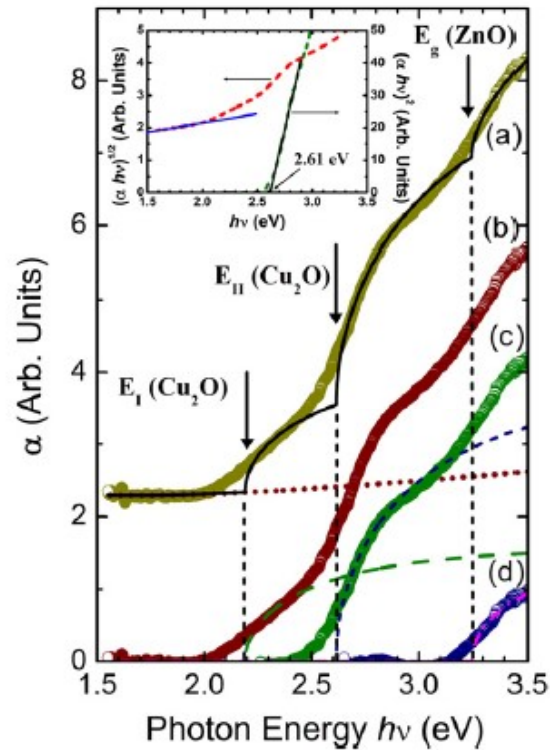


ZnO

Cu<sub>2</sub>O

G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, J. Phys D: Appl. Phys. 45 (2012) 245301 (10pp).

# Sensibilización: Cu<sub>2</sub>O



ZnO

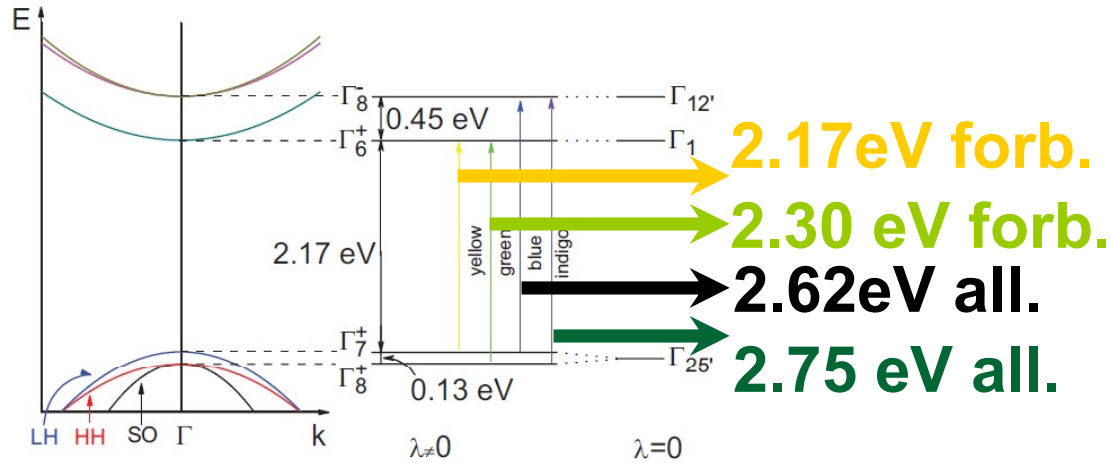
Cu<sub>2</sub>O

$$E_I(\text{Cu}_2\text{O}) = 2.18 - 2.30 \text{ eV}$$

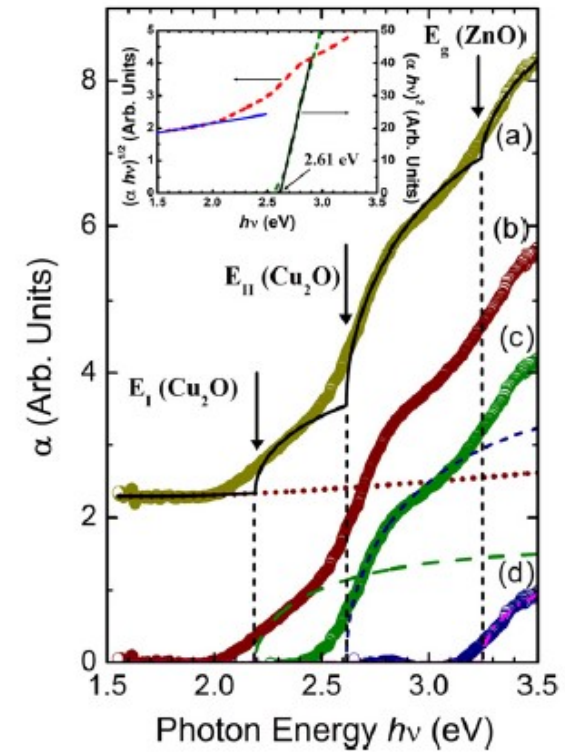
$$E_{II}(\text{Cu}_2\text{O}) = 2.48 - 2.60 \text{ eV}$$

G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, J. Phys D: Appl. Phys. 45 (2012) 245301 (10pp).

# Sensibilización: Cu<sub>2</sub>O



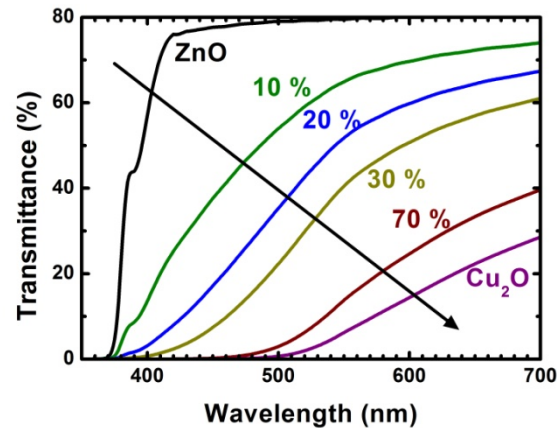
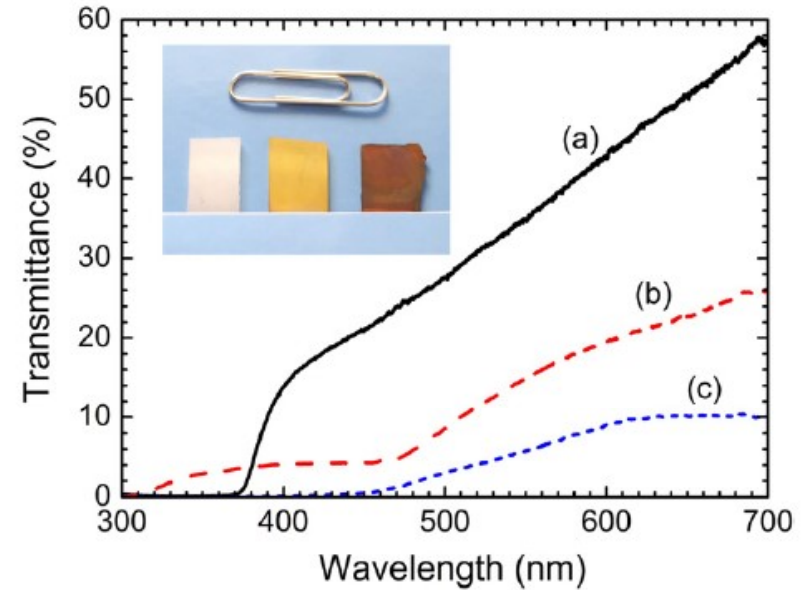
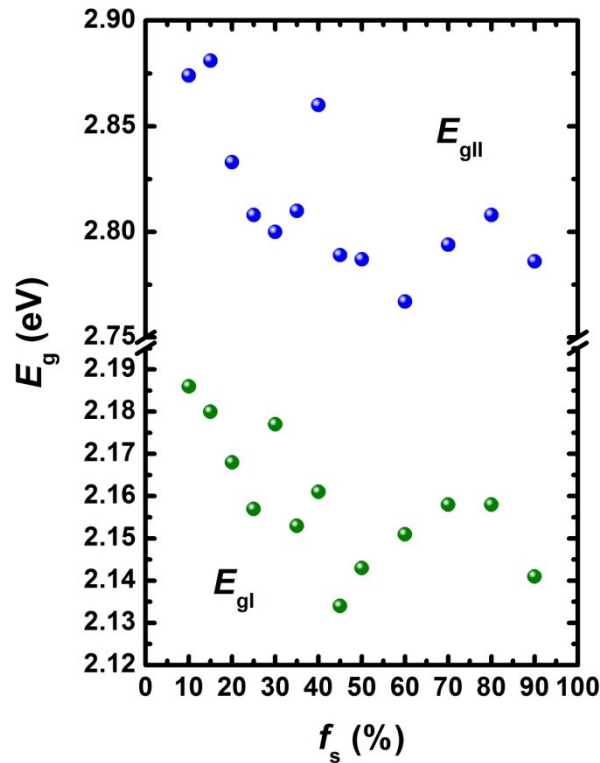
B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker,  
 P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C.  
 Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger,  
 M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S.  
 Shokovets, C. Müller, C. Ronning, Phys.  
 Status Solidi B 249 (2012) 1487–1509.



forb. = Prohibida  
 all. = Permitida

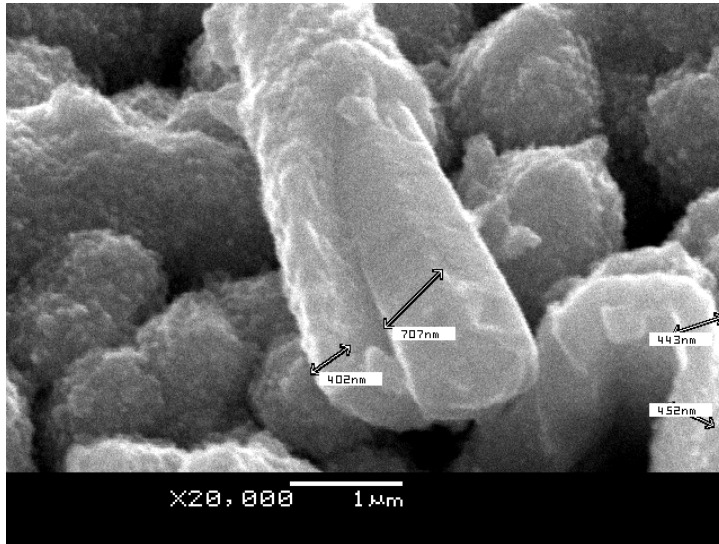
$E_I(\text{Cu}_2\text{O}) = 2.18 - 2.30\text{ eV}$   
 $E_{II}(\text{Cu}_2\text{O}) = 2.48 - 2.60\text{ eV}$

# Sensibilización: $\text{Cu}_2\text{O}$ (Modelado Prop. Ópt.)

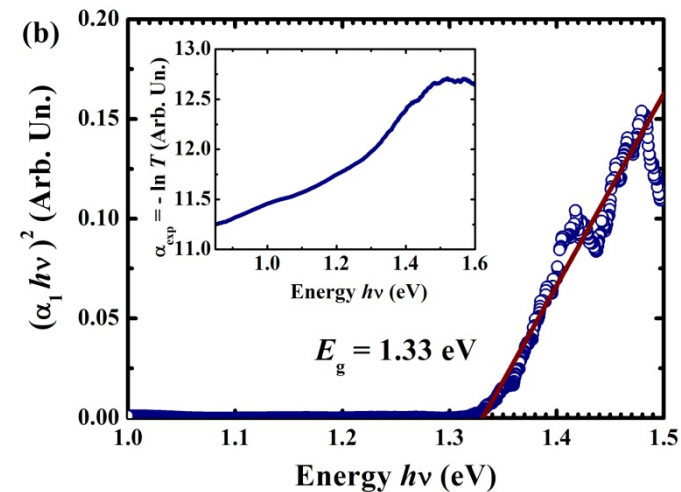
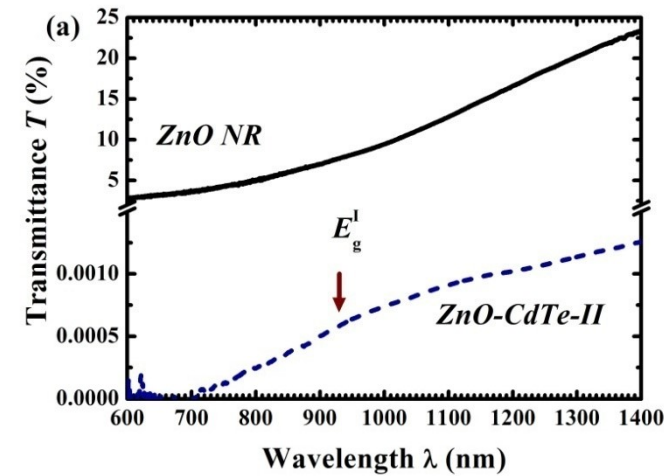




# Sensibilización con CdTe



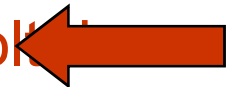
C. J. Pereyra, F. Ferrer, R. E. Marotti, C. Gómez, L. Campo, L. I. Amy, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, *MRS Proceedings*, **1707**, 1 – 7 (2014)




---

# Sumario

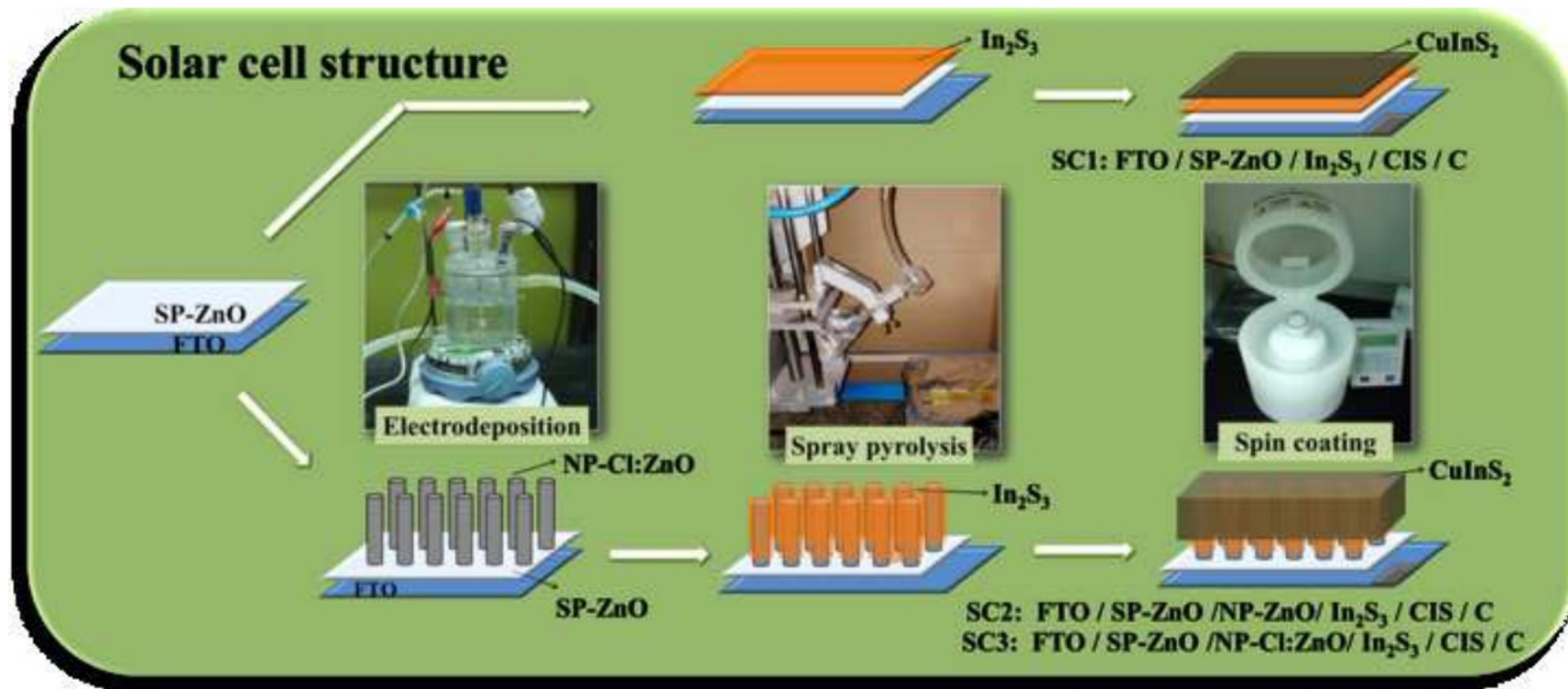
- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - **Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas**
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 



# Sumario

- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - **Celdas Solares de Películas Delgadas.** 
  - Conclusiones
-

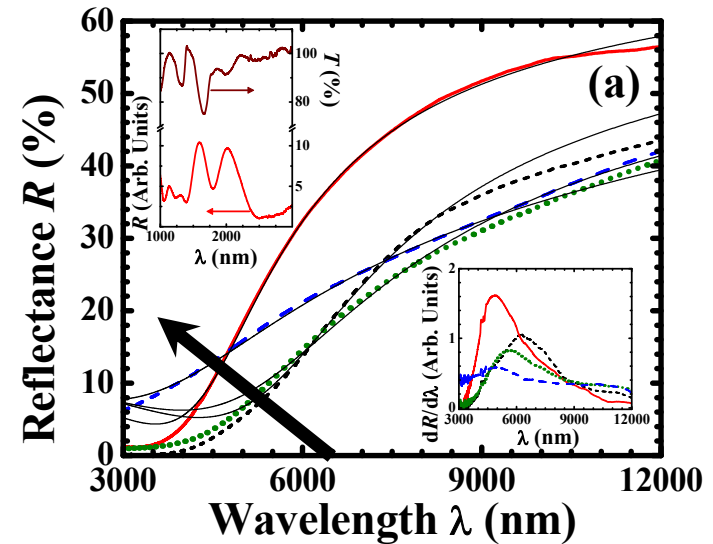
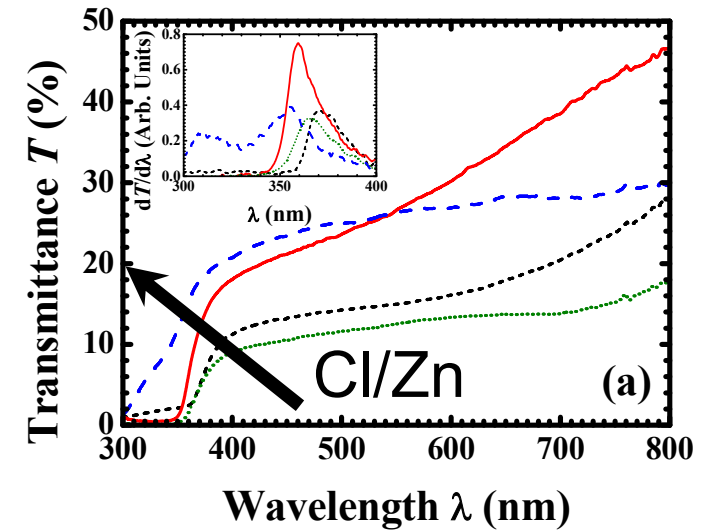
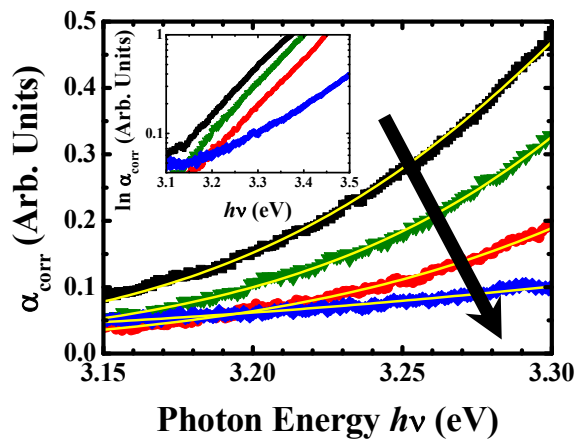
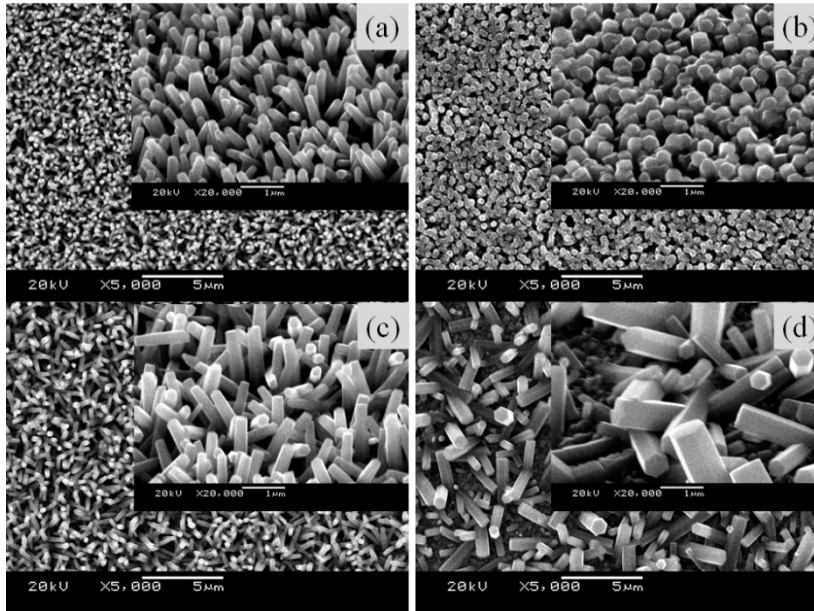
# Preparación Celdas Solares Absorbedor $\text{CuInS}_2$ (CIS)



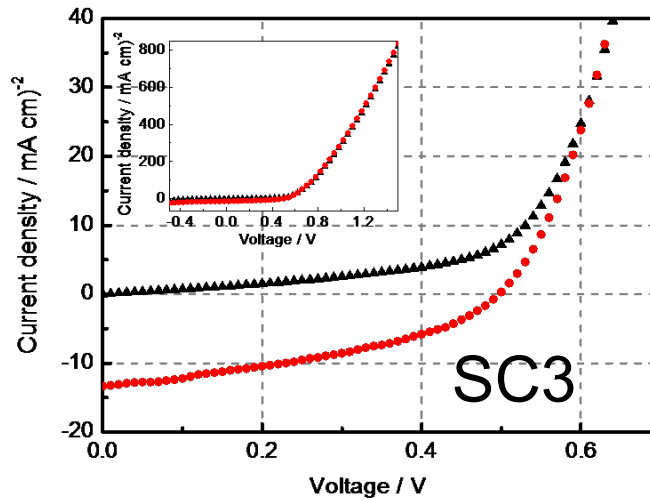
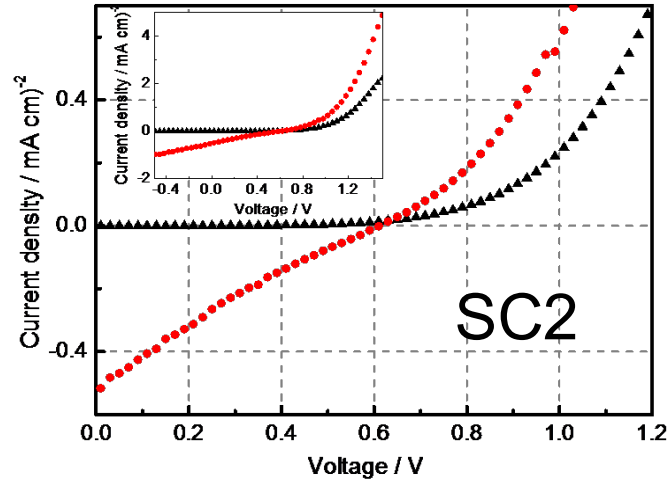
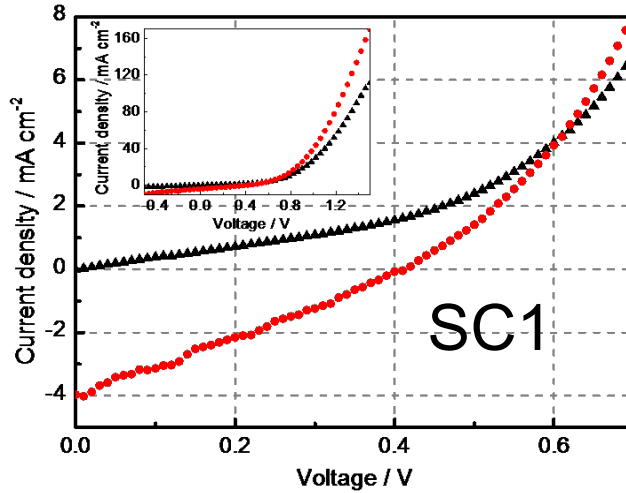
Y. Di Iorio, M. Berruet, D. L. Gau, E. L. Spera, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, M. Vázquez, *Physica Status Solidi (a): Applications and Materials Science*. **214** (12) 1700191, 9 pp (2017).

# Electrones Libres en ZnO:Cl

M. Berruet, D. L. Gau, E. A. Dalchiele, M. Vázquez, R. E. Marotti, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **49** (21), 215103, 10 pp (2016).



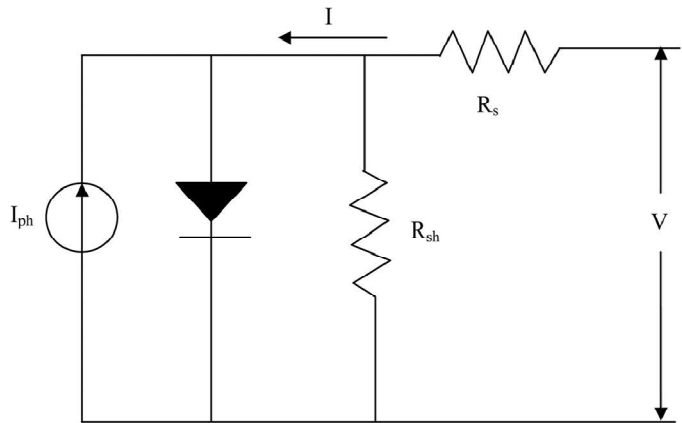
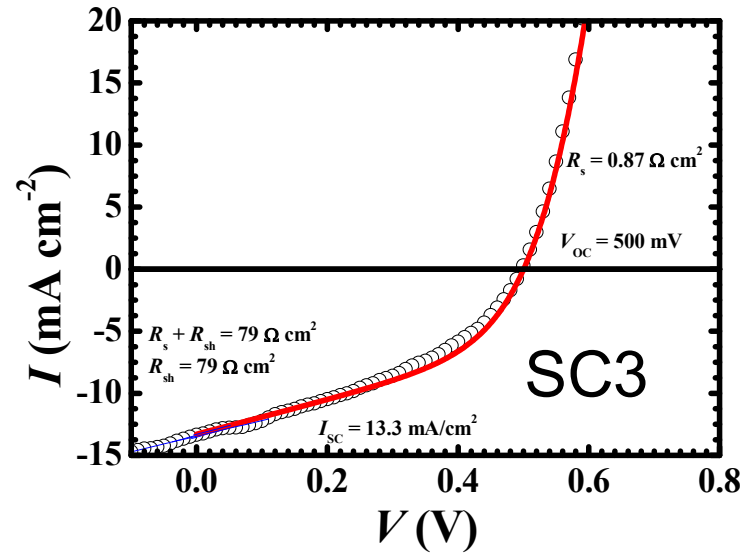
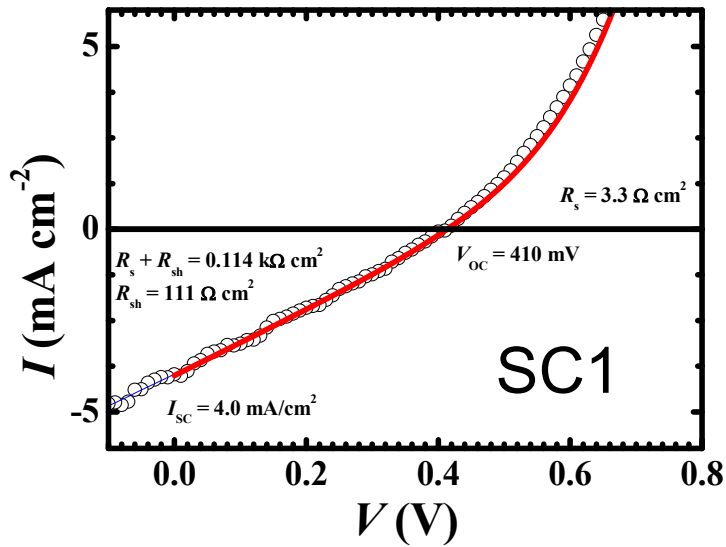
# Respuesta Fotovoltaica



Eficiencia de Conversión:

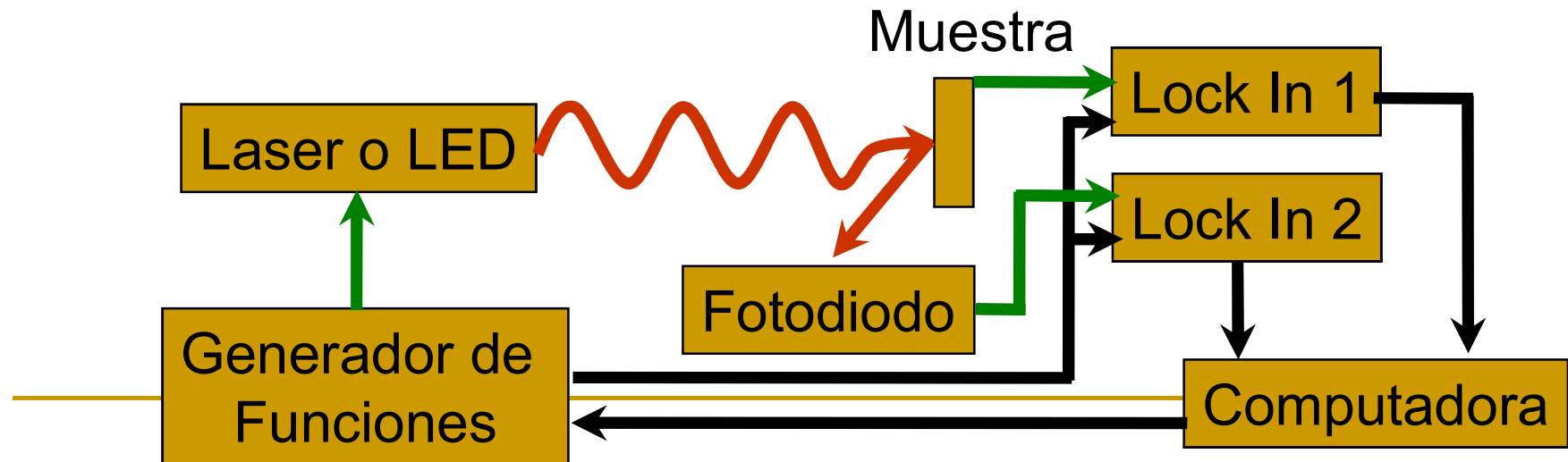
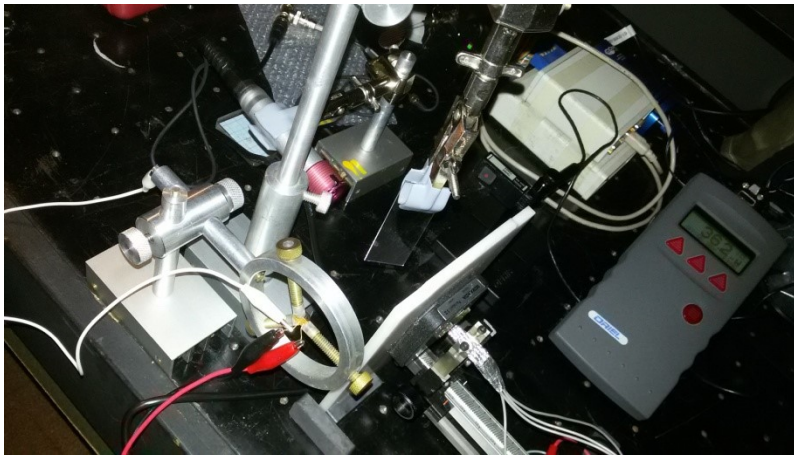
	$\eta$ (%)
SC1	0.46
SC2	0.1
SC3	2.8

# Modelo un solo diodo



	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{sh}$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$n$
SC1	4	0.113.3	
SC2	77	0.86	—
SC3	1	0.07	2.0

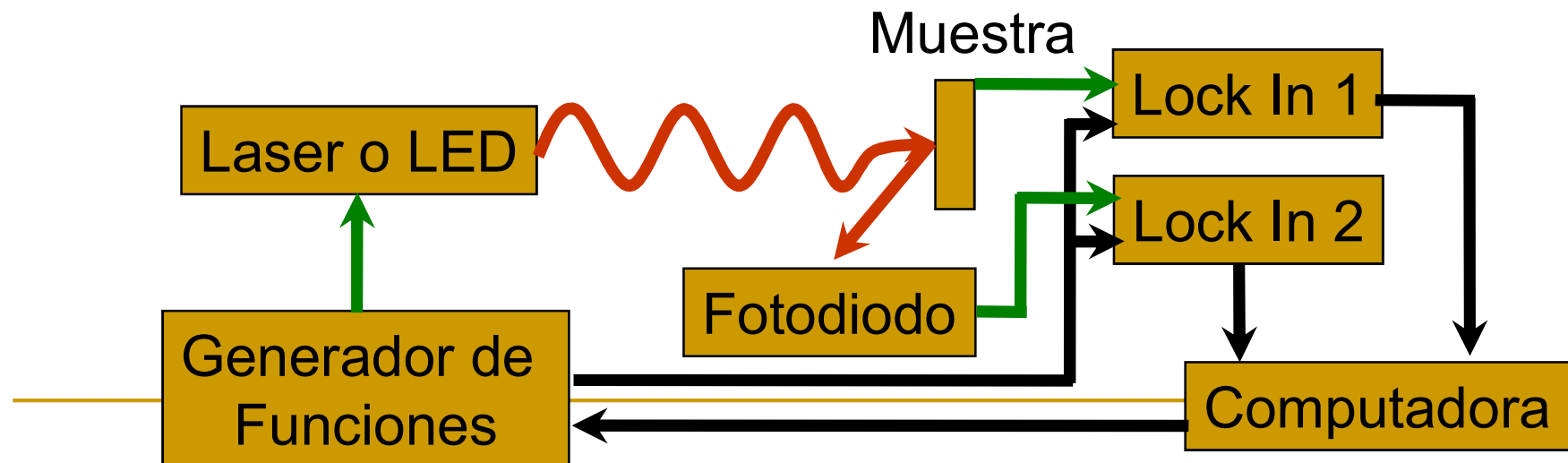
# Espectroscopías de Modulación Óptica



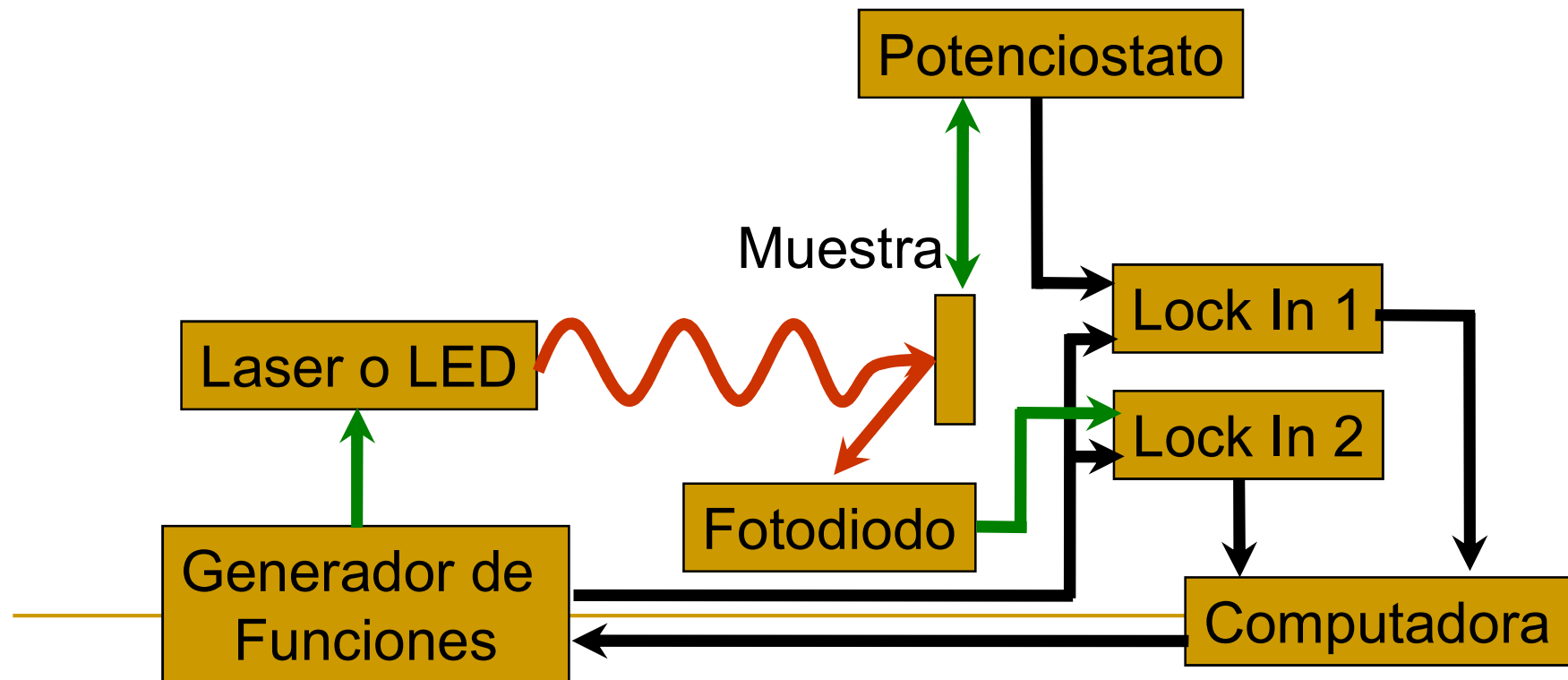


# Espectroscopías de Modulación Óptica

- IMPS (“Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy”): Corriente en Cortocircuito (CC).
- IMVS (“Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy”): Voltaje en Circuito Abierto (CA).

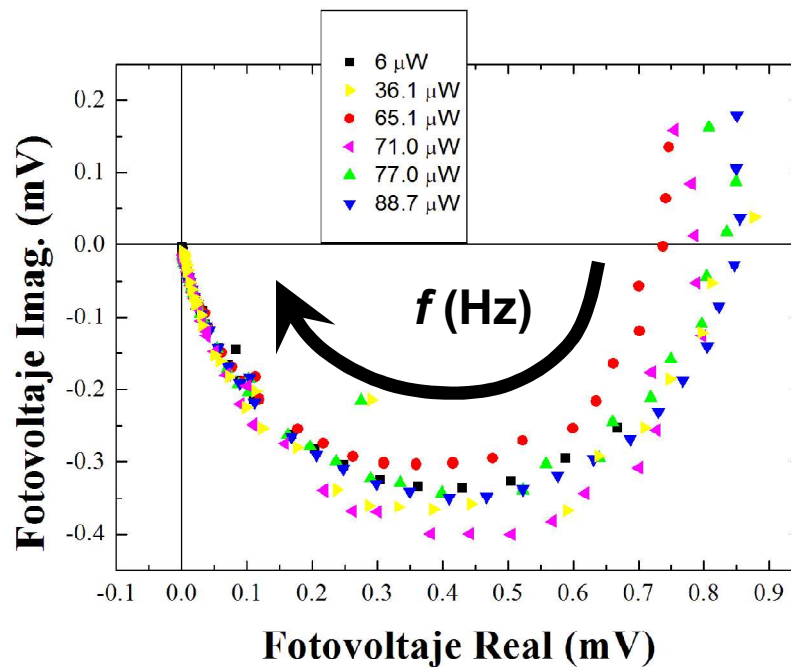


# Espectroscopías de Modulación Óptica



# Espectroscopías de Modulación Óptica

- IMVS (“Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy”): Voltaje en Circuito Abierto (CA).



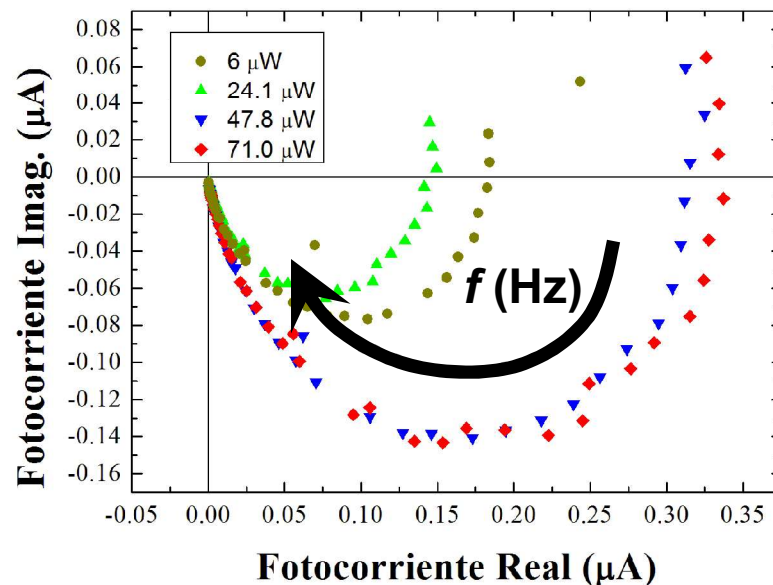
$$\tau_{IMVS} = \frac{1}{2\pi f_{IMVS}}$$

$f_{IMVS}$ : Frecuencia del Mínimo de Parte Imaginaria.

$\tau_{IMVS} = \tau_R$ : Tiempo Característico de Vida de los Portadores.

# Espectroscopías de Modulación Óptica

- IMPS (“Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy”): Corriente en Cortocircuito (CC).



$$\tau_{IMPS} = \frac{1}{2\pi f_{IMPS}}$$

$f_{IMPS}$ : Frecuencia del Mínimo de Parte Imaginaria.

$\tau_{IMPS} = \tau_D$ : Tiempo Característico de Tránsito de los Portadores.

# Eficiencia de Colección de Cargas

- $\tau_{IMPS} < \tau_{IMVS}$

- Eficiencia de Colección de Cargas:

$$\eta_{cc} = 1 - \frac{\tau_{IMPS}}{\tau_{IMVS}}$$

$$\tau_{IMVS} = \frac{1}{2\pi f_{IMVS}}$$

$$\tau_{IMPS} = \frac{1}{2\pi f_{IMPS}}$$

$f_{IMVS}$ : Frecuencia del Mínimo de Parte Imaginaria.

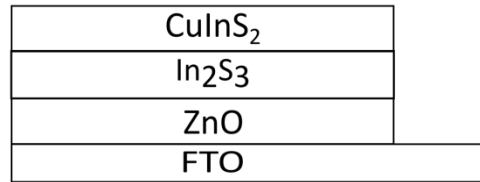
$\tau_{IMVS} = \tau_R$ : Tiempo Característico de Vida de los Portadores.

$f_{IMPS}$ : Frecuencia del Mínimo de Parte Imaginaria.

$\tau_{IMPS} = \tau_D$ : Tiempo Característico de Tránsito de los Portadores.

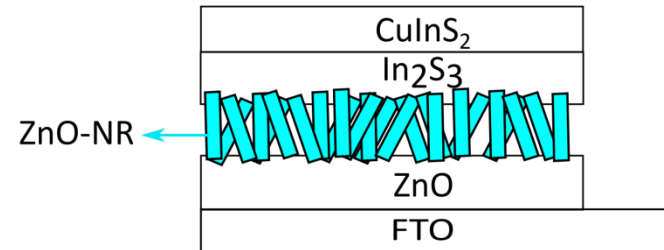
# Espectroscopías de Modulación Óptica

(a)



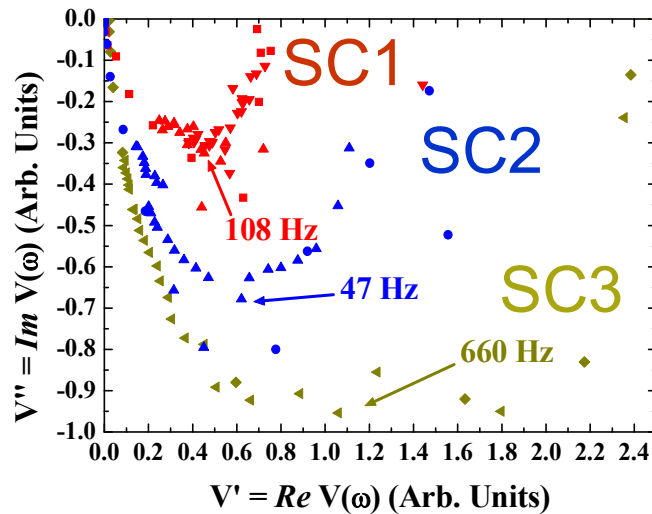
SC1

(b)

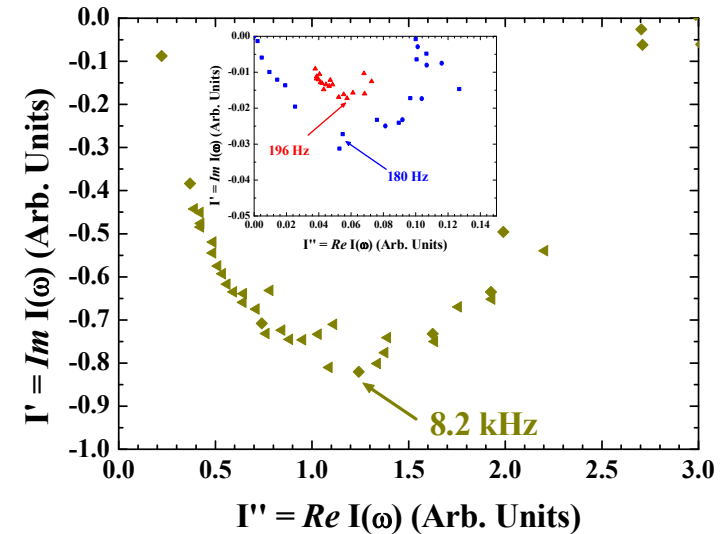


SC2&SC3

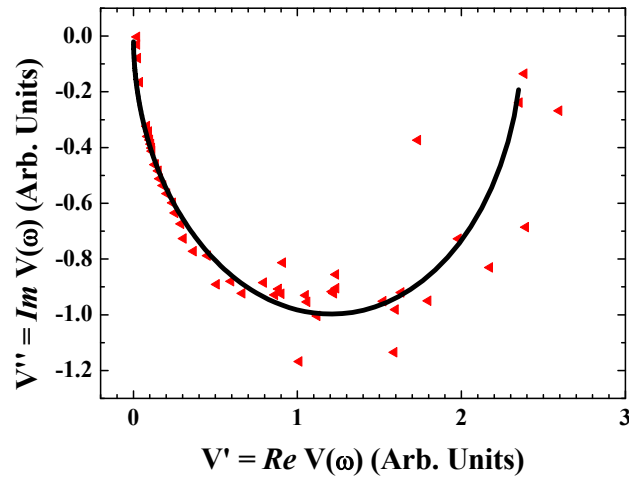
IMVS:



IMPS:



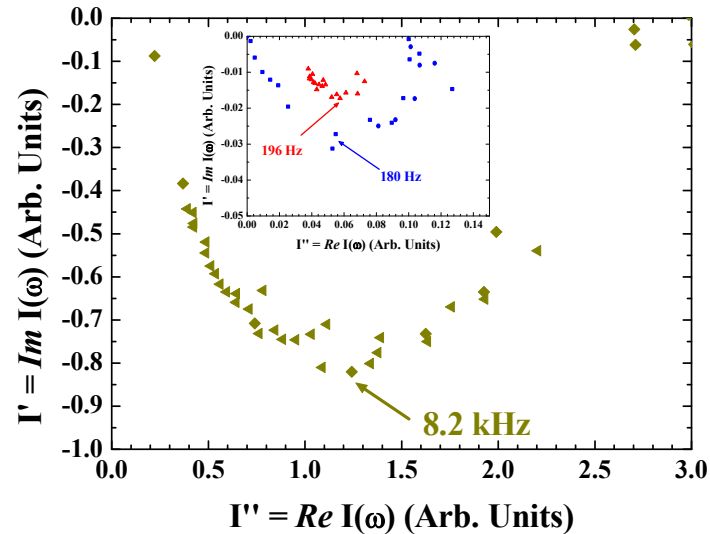
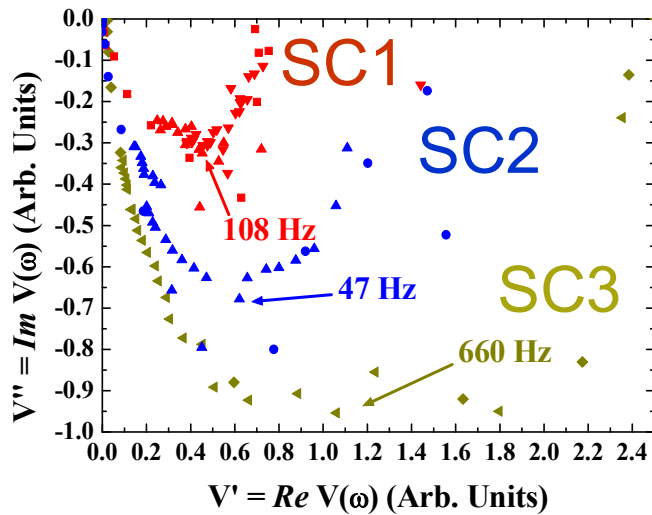
# Espectroscopías de Modulación Óptica



$$\hat{V} = \frac{A}{1 + j\omega\tau}$$

$$\text{Re}\left(\hat{V}\right) = \frac{A}{1 + (\omega\tau_{real})^2}$$

$$\text{Im}\left(\hat{V}\right) = -\frac{A\omega\tau_{imag}}{1 + (\omega\tau_{imag})^2}$$



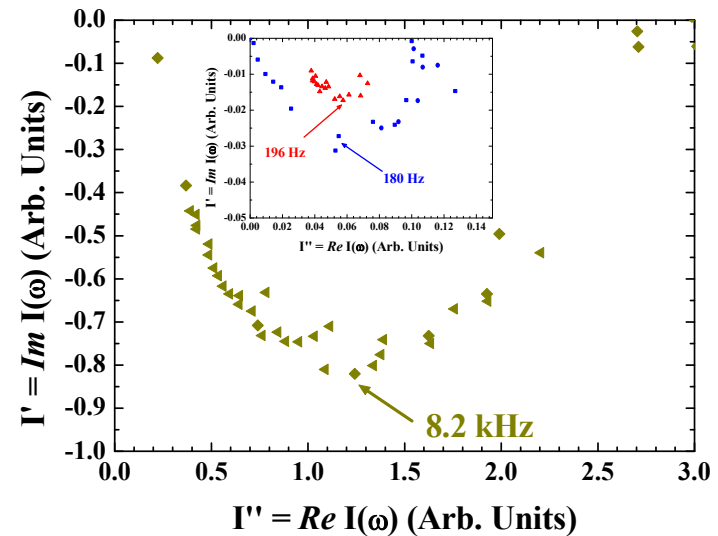
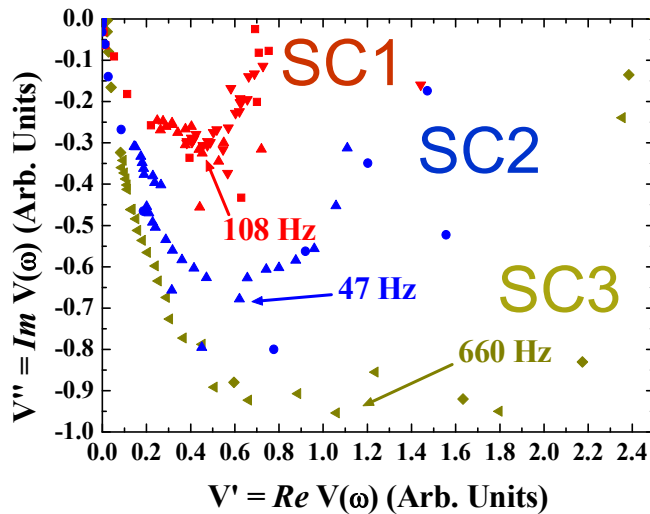
# Espectroscopías de Modulación Óptica

$$\tau_{IMVS} = \frac{1}{2\pi f_{IMVS}} \quad \tau_{IMPS} = \frac{1}{2\pi f_{IMPS}}$$

$$\eta_{cc} = 1 - \frac{\tau_{IMPS}}{\tau_{IMVS}}$$

SC1 (ZnO-SP)	1.5	0.81	46
SC2 (ZnO-NP)	3.4	0.88	74
SC3 (Cl:ZnO-NP)	0.24	0.02	92

$\tau_{IMVS}$ (ms)	$\tau_{IMPS}$ (ms)	$\eta_{cc}$ (%)
1.5	0.81	46
3.4	0.88	74
0.24	0.02	92





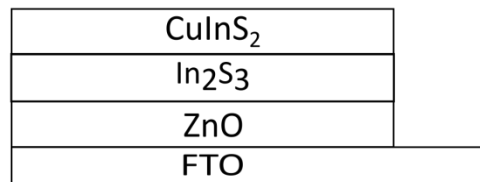
# Espectroscopías de Modulación Óptica

$$\tau_{IMVS} = \frac{1}{2\pi f_{IMVS}} \quad \tau_{IMPS} = \frac{1}{2\pi f_{IMPS}}$$

$$\eta_{cc} = 1 - \frac{\tau_{IMPS}}{\tau_{IMVS}}$$

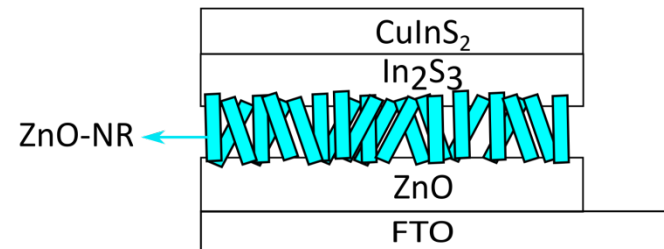
	$\tau_{IMVS}$ (ms)	$\tau_{IMPS}$ (ms)	$\eta_{cc}$ (%)
SC1 (ZnO-SP)	1.5	0.81	46
SC2 (ZnO-NP)	3.4	0.88	74
SC3 (Cl:ZnO-NP)	0.24	0.02	92

(a)



SC1

(b)

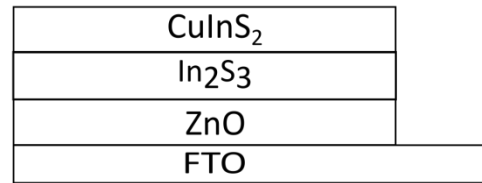


SC2&SC3

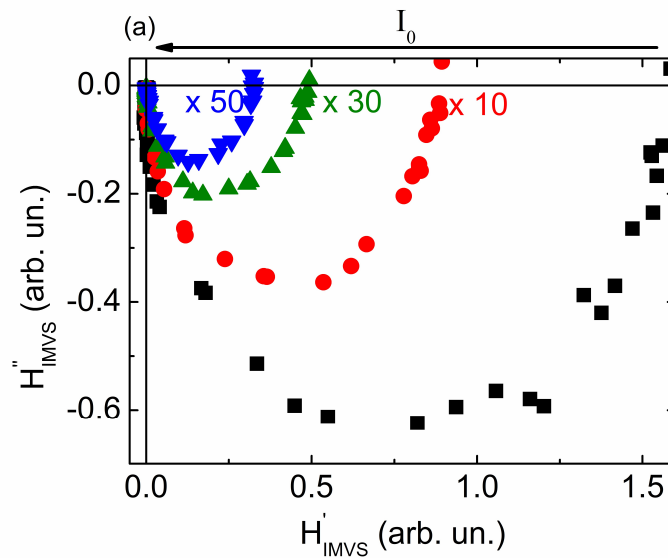
# IMVS: Resultado Experimental

C. Javier Pereyra, Yesica Di Iorio, Mariana Berruet, Marcela Vazquez, Ricardo E. Marotti, *Journal of Material Science*, **55** (23), 9703-9711 (2020).

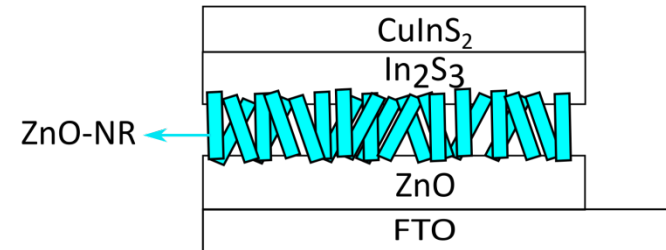
(a)



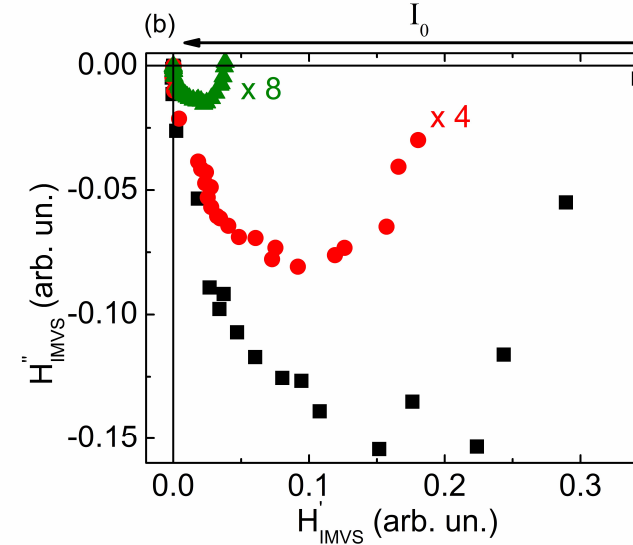
SC1



(b)



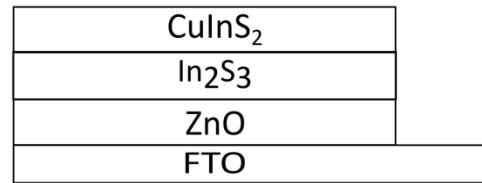
SC2



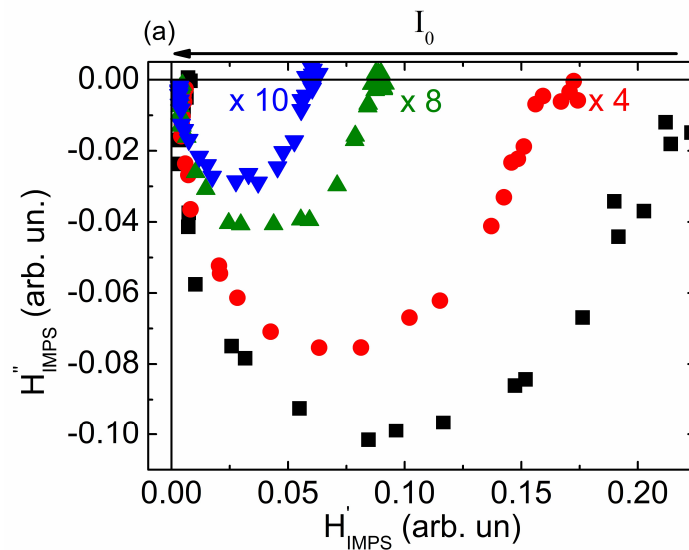
# IMPS: Resultado Experimental

C. Javier Pereyra, Yesica Di Iorio, Mariana Berruet, Marcela Vazquez, Ricardo E. Marotti, *Journal of Material Science*, **55** (23), 9703-9711 (2020).

(a)

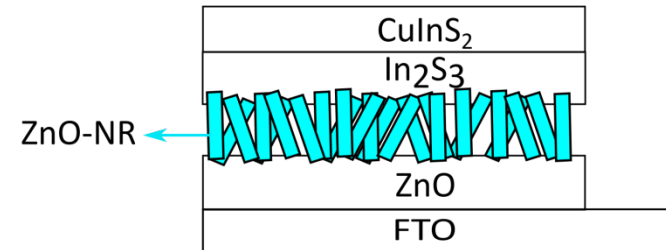


SC1

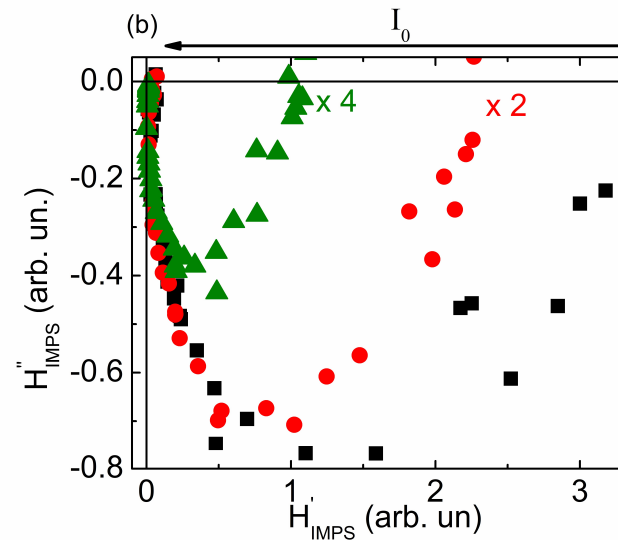


$$k_{\text{ext}} \sim 1/\text{s}$$

(b)

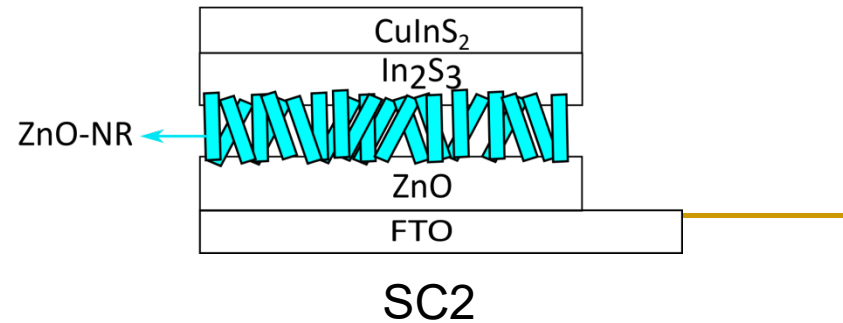
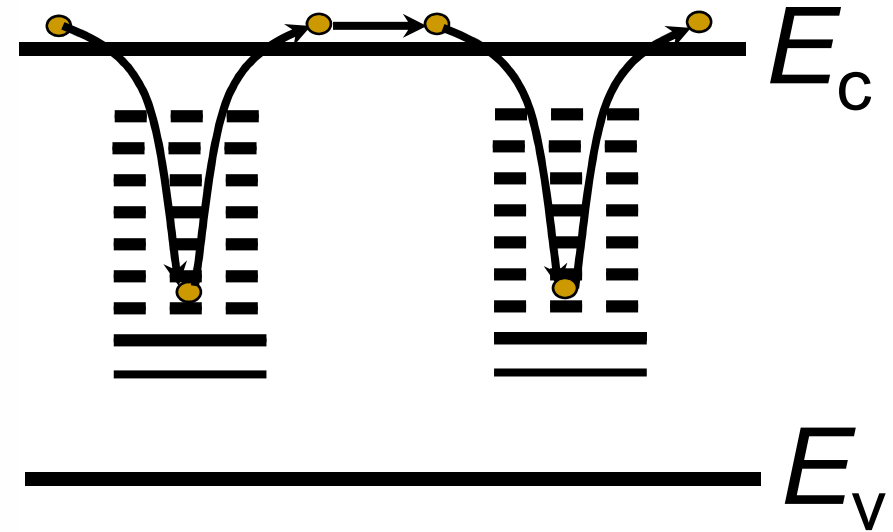
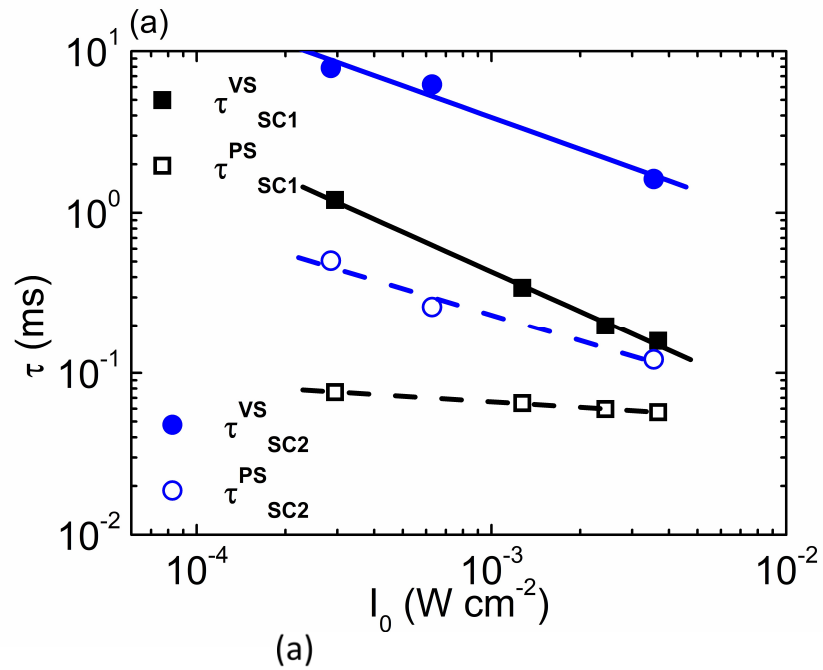


SC2

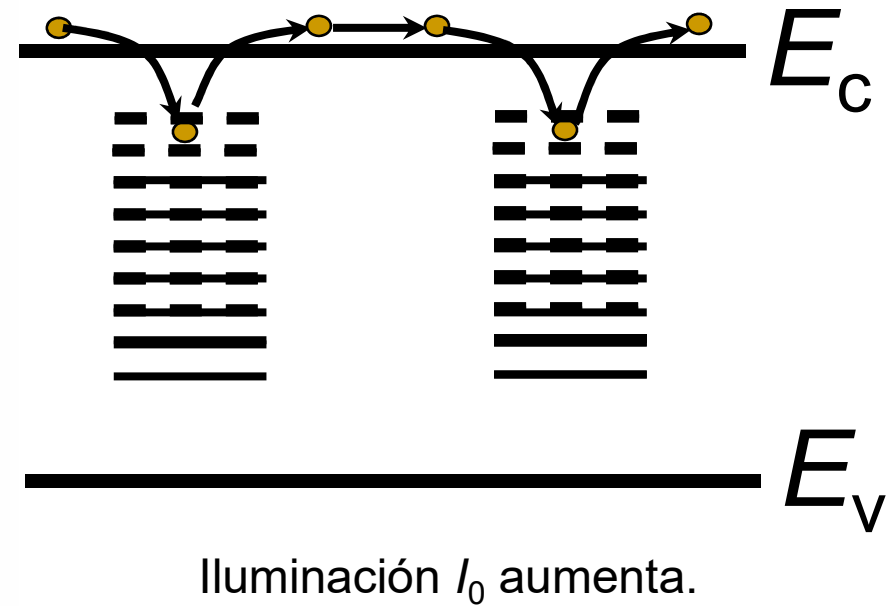
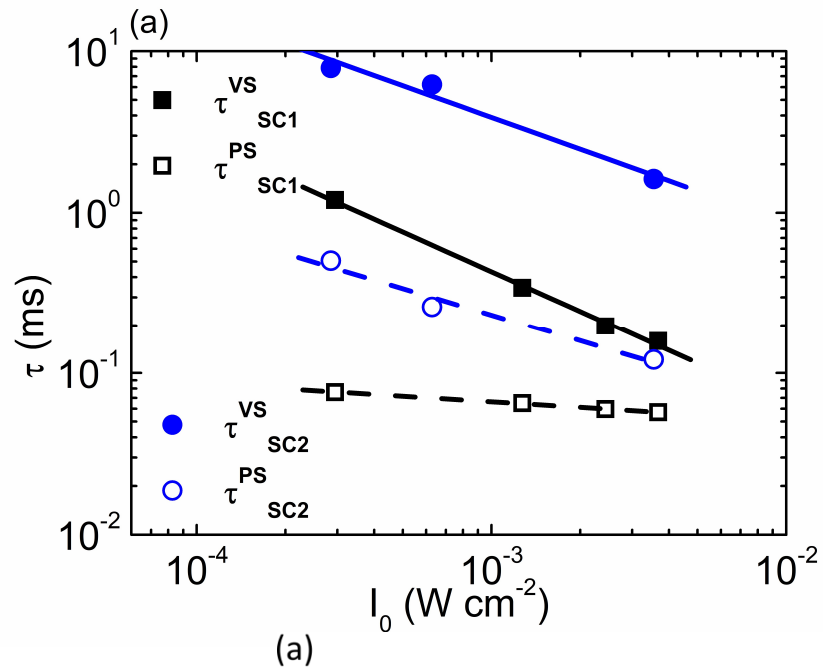


$$k_{\text{ext}} \sim 10^3 \text{ 1/s}$$

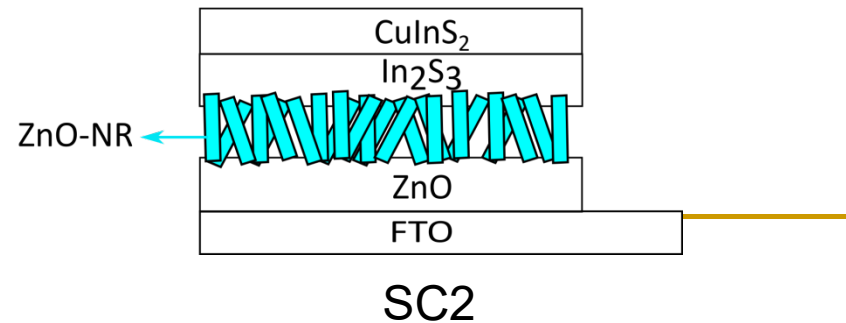
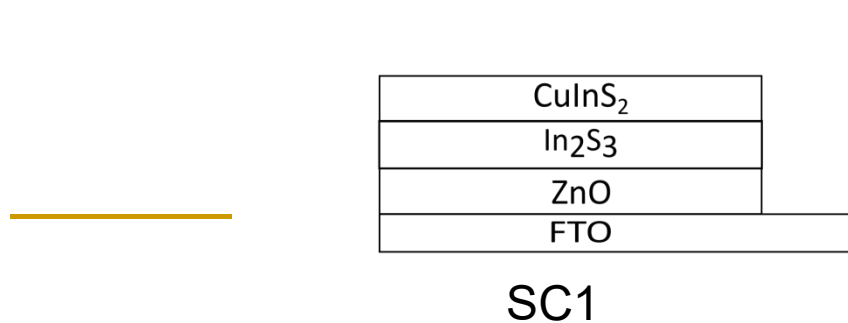
# Resultado Experimental: Influencia Intensidad Iluminación



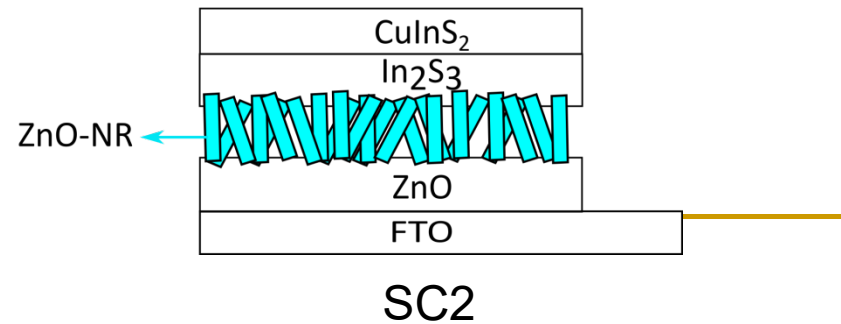
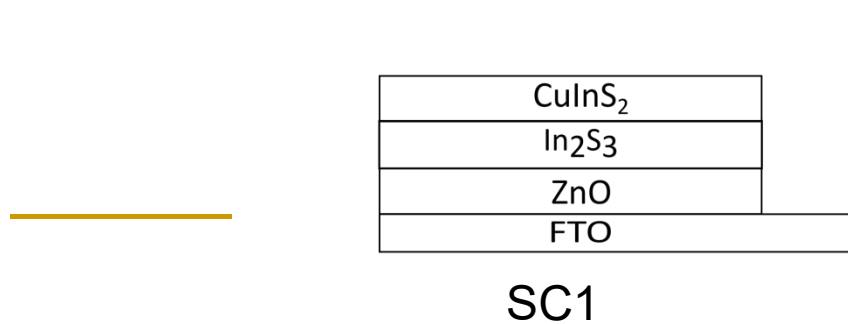
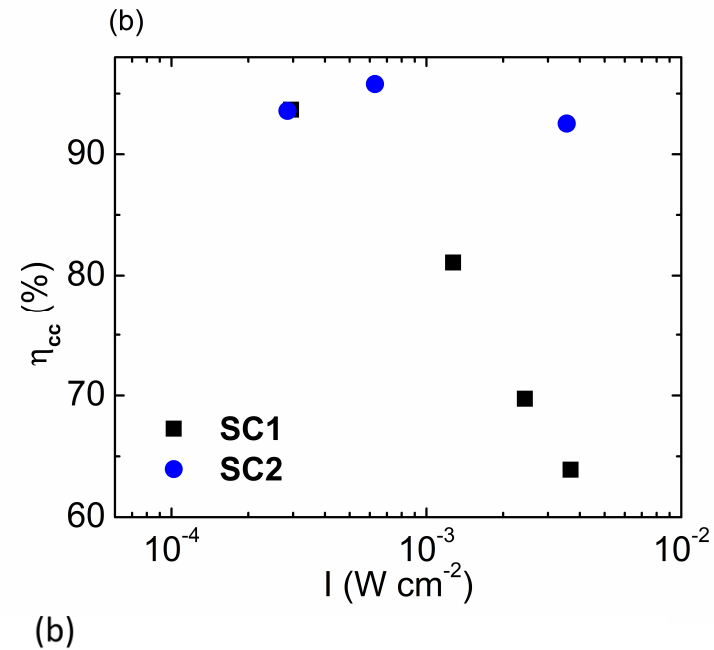
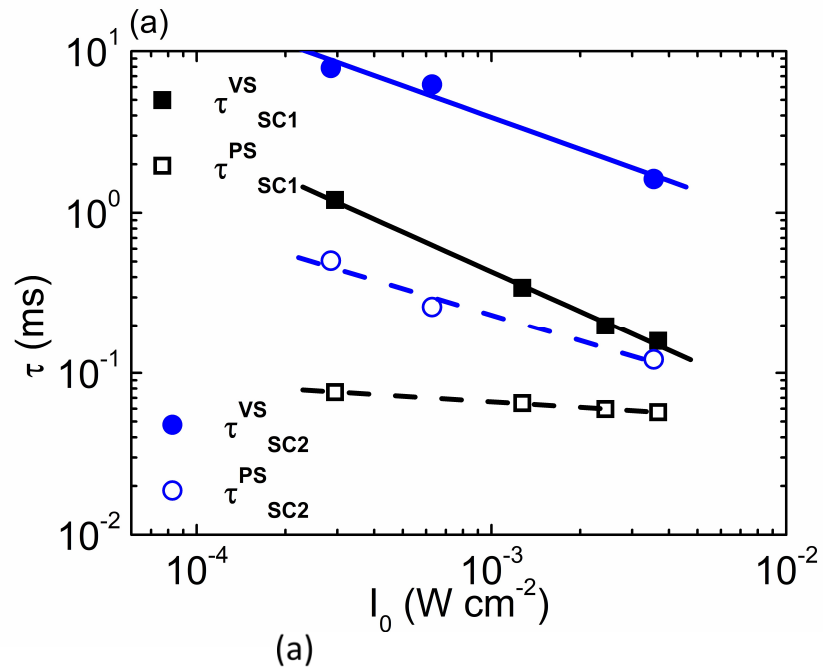
# Resultado Experimental: Influencia Intensidad Iluminación



(b)



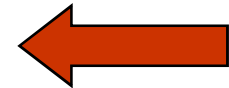
# Resultado Experimental: Influencia Intensidad Iluminación



---

# Sumario

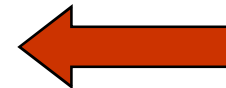
- Presentación.
  - Motivación.
  - Películas Delgadas ZnO.
    - Experimental.
    - Dependencia con el Espesor.
    - Temperatura de Deposición.
    - Películas Nanométricas.
  - Nanovarillas de ZnO.
    - Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
    - Celdas Solares de Películas Delgadas.
  - Conclusiones
- 



---

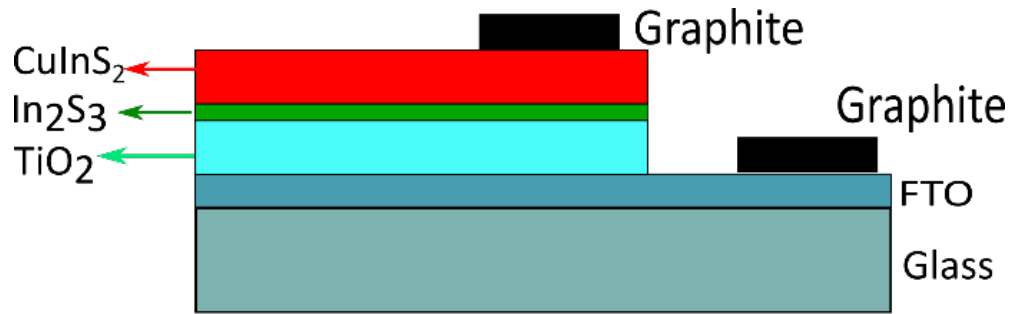
# Sumario

- Presentación.
- Motivación.
- Películas Delgadas ZnO.
  - Experimental.
  - Dependencia con el Espesor.
  - Temperatura de Deposición.
  - Películas Nanométricas.
- Nanovarillas de ZnO.
  - Dispersión de la Luz.
  - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
  - Celdas Solares de Películas Delgadas.
- Conclusiones



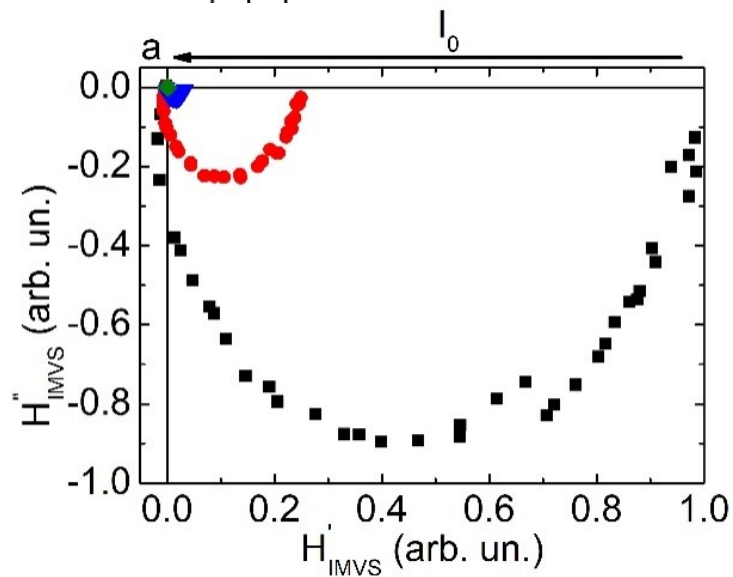


# TiO<sub>2</sub> como TCO

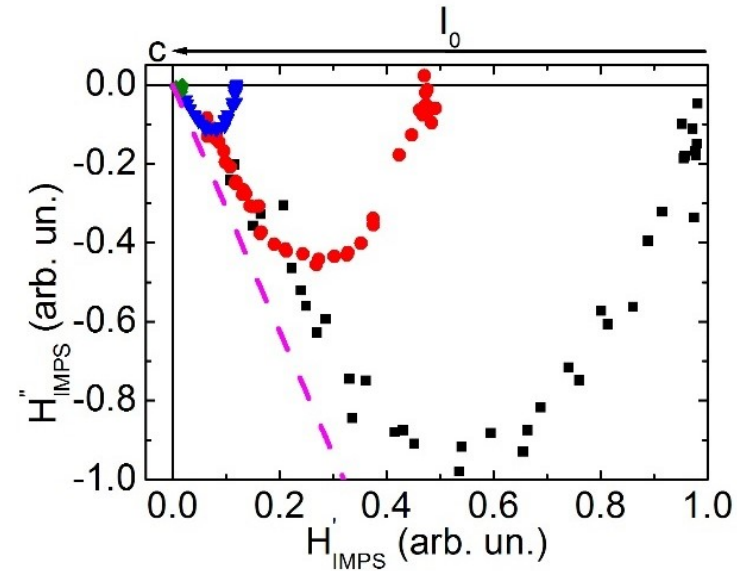


Muestra SCa:

SCa tiene  
Tratamiento Térmico  
posterior a 500 °C

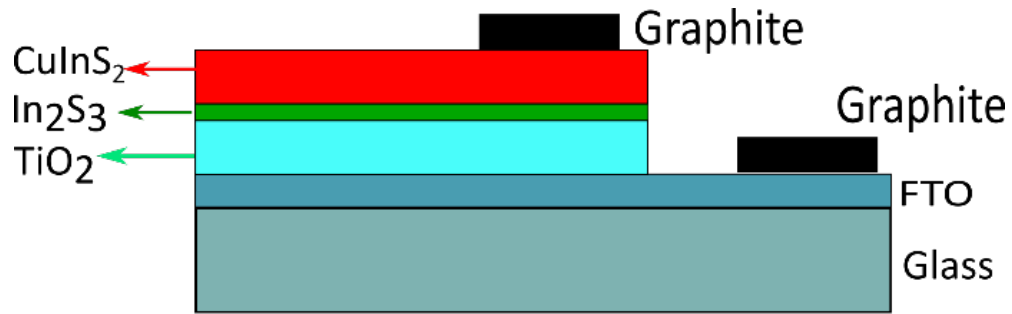


IMVS



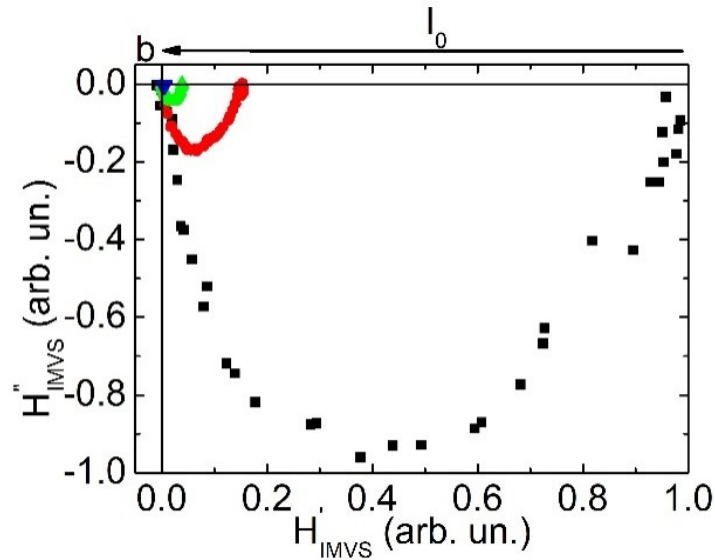
IMPS

# TiO<sub>2</sub> como TCO

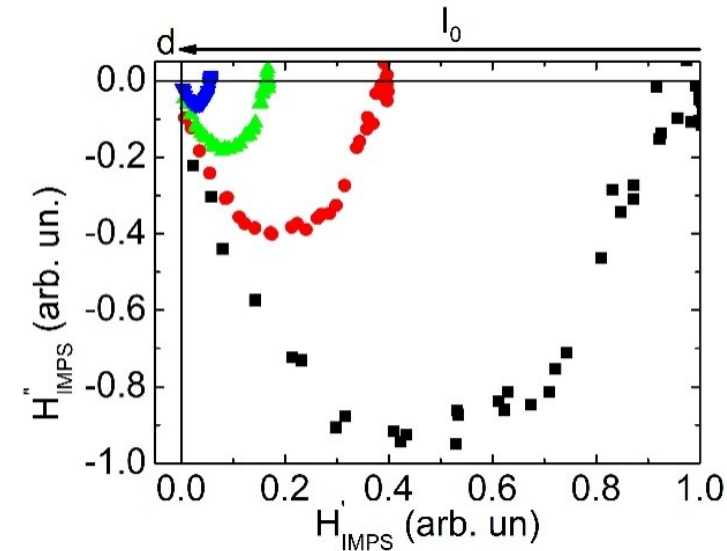


Muestra SCb:

SCb NO tiene  
Tratamiento Térmico.

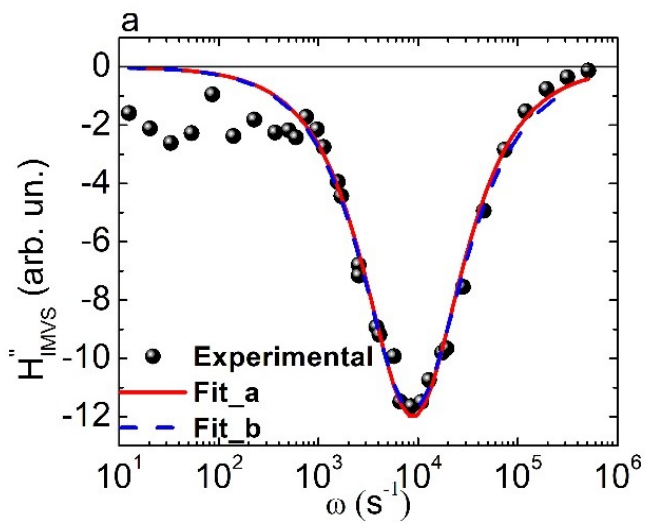
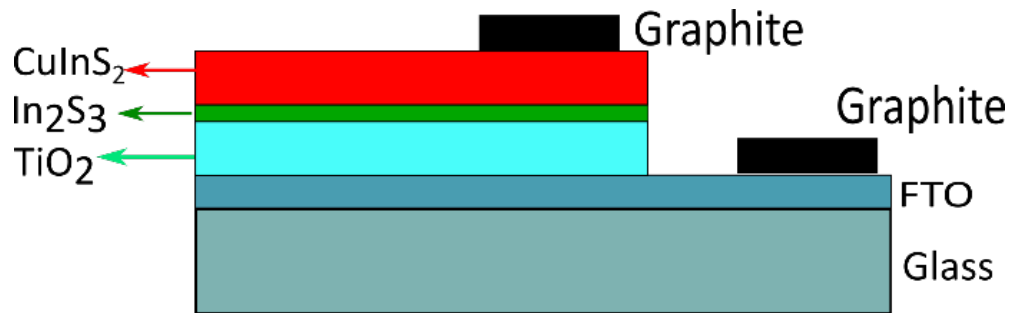


IMVS

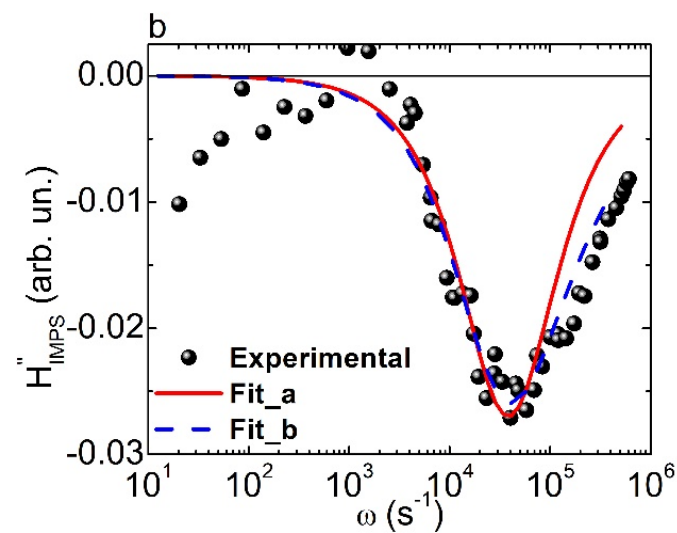


IMPS

# TiO<sub>2</sub> como TCO: Ajustes

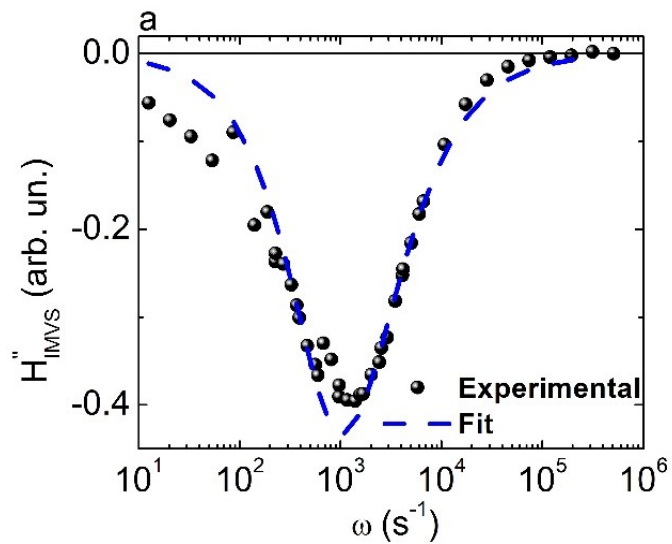
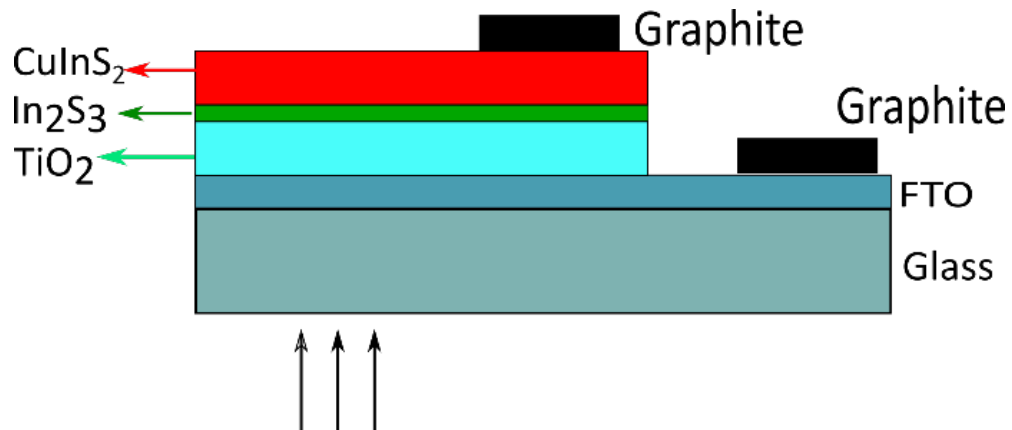


IMVS

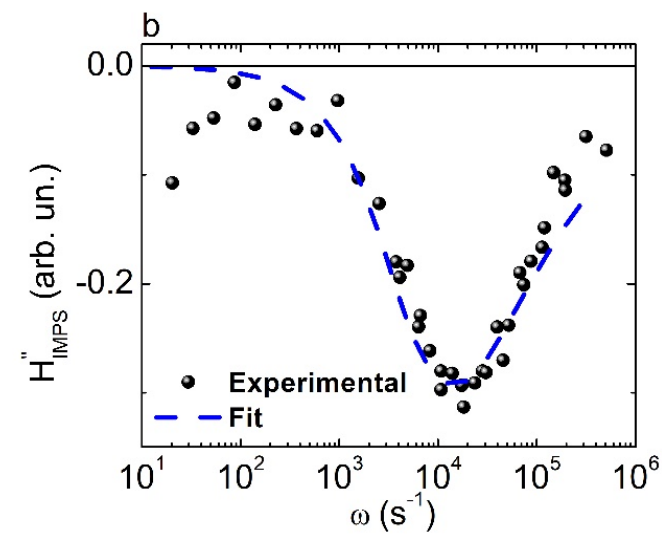


IMPS

# TiO<sub>2</sub> como TCO: Ajustes por Modelo

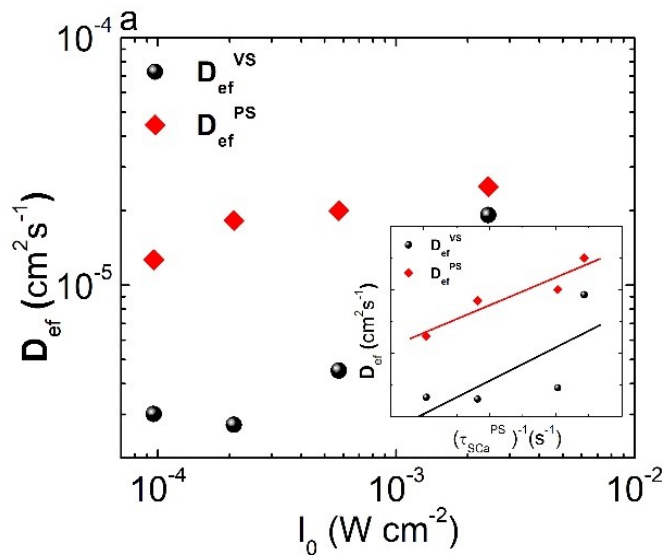
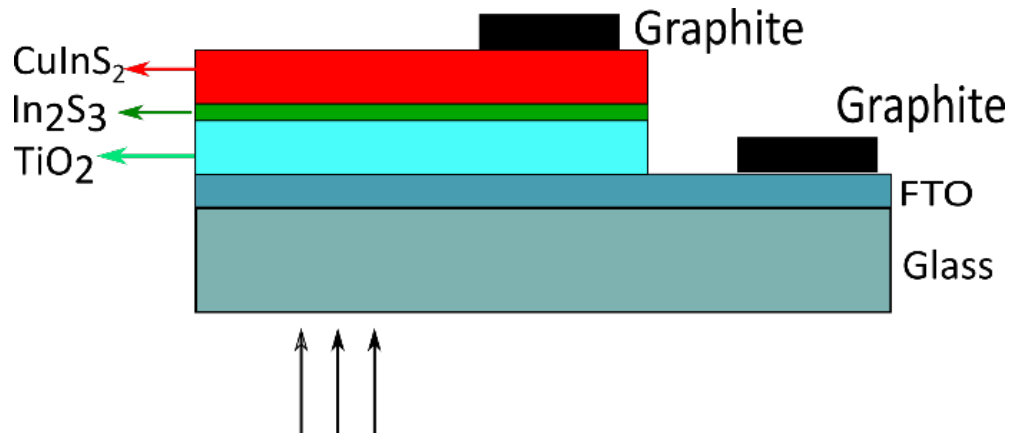


IMVS

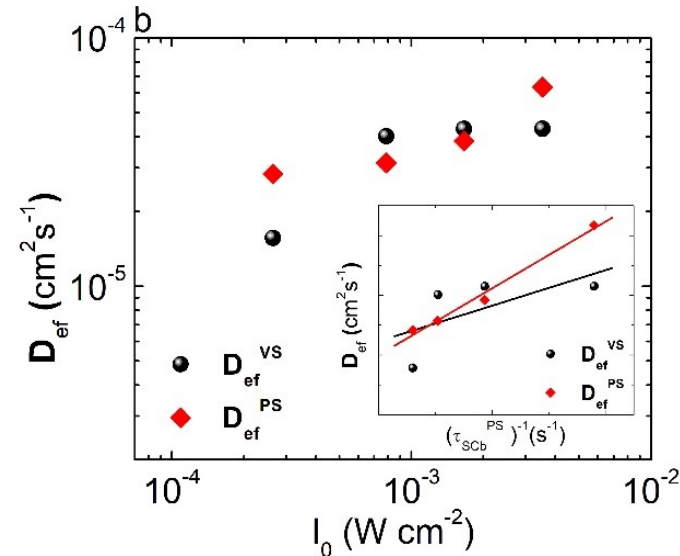


IMPS

# TiO<sub>2</sub> como TCO: Ajustes por Modelo

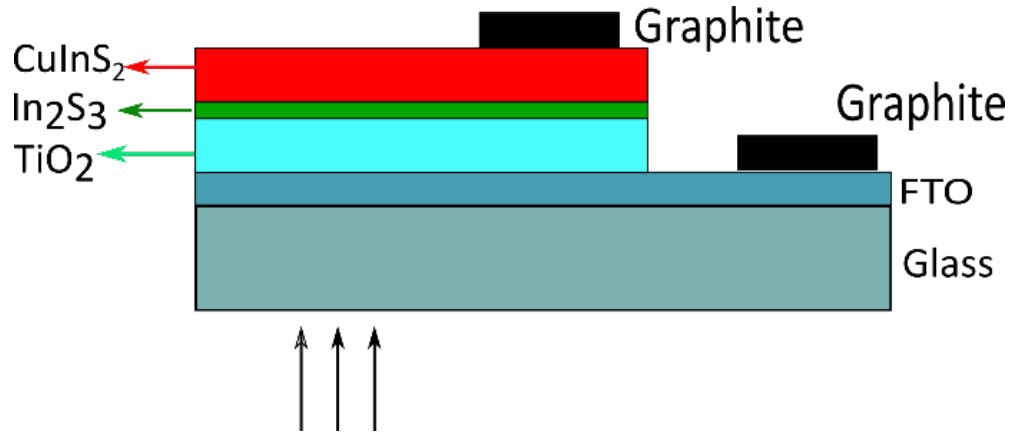


SCa



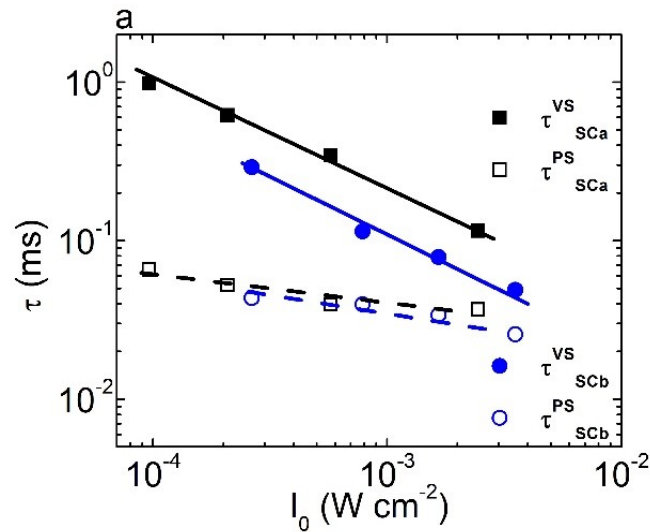
SCb

# TiO<sub>2</sub> como TCO

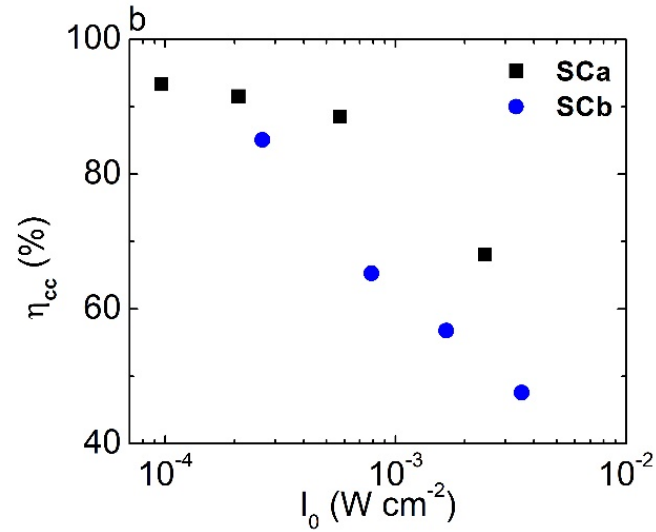


Muestra SCa vs SCb:

SCa tiene  
Tratamiento Térmico  
posterior a 500 °C

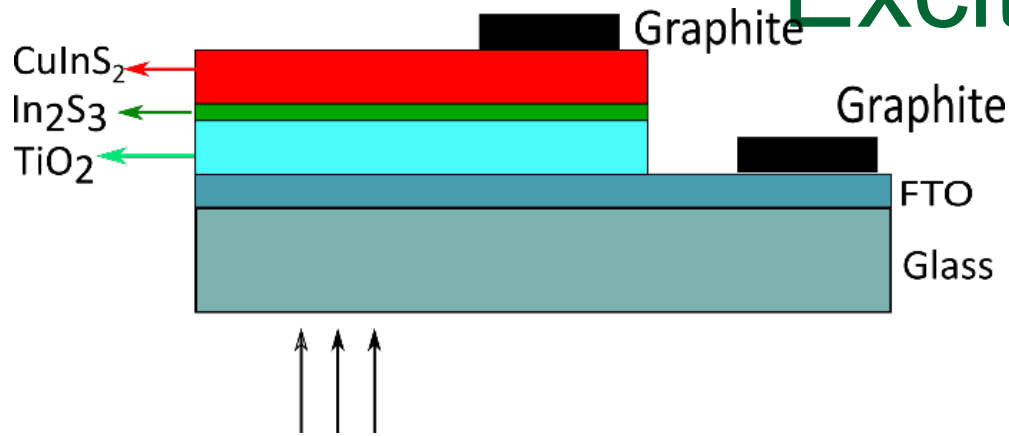


IMVS

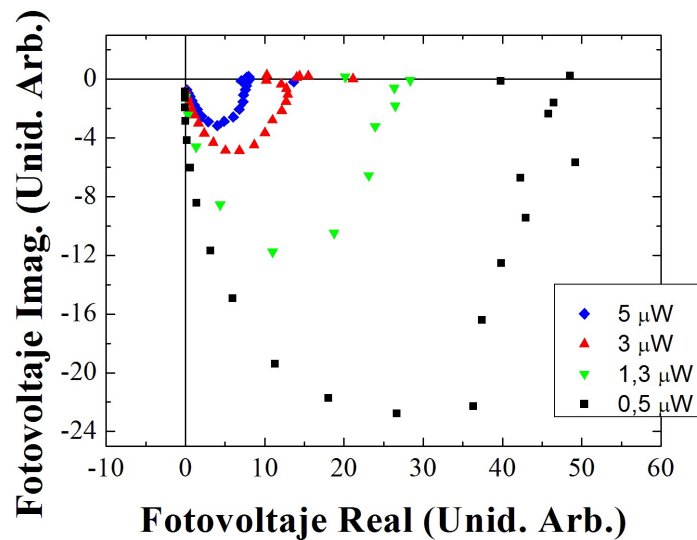


IMPS

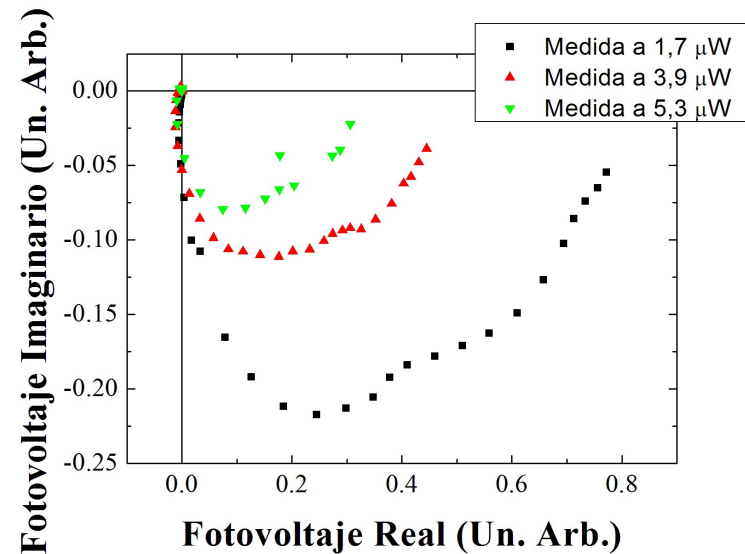
# Variación Longitud de Onda de Excitación en IMVS



- 1) 635 nm ~ 1.95 eV  
 $> E_g(\text{CuInS}_2) = 1.58 \text{ eV.}$
- 2) 450 nm ~ 2.76 eV.  
 $> E_g(\text{In}_2\text{S}_3) = 2.04 \text{ eV.}$

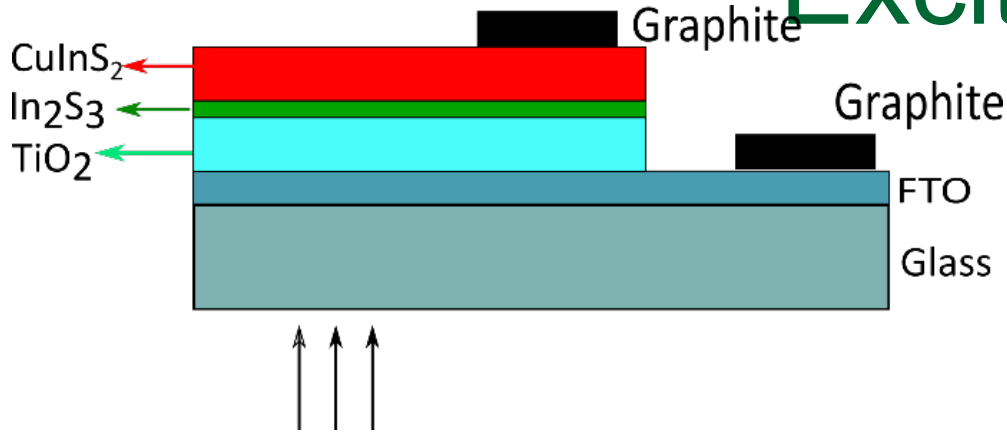


635 nm

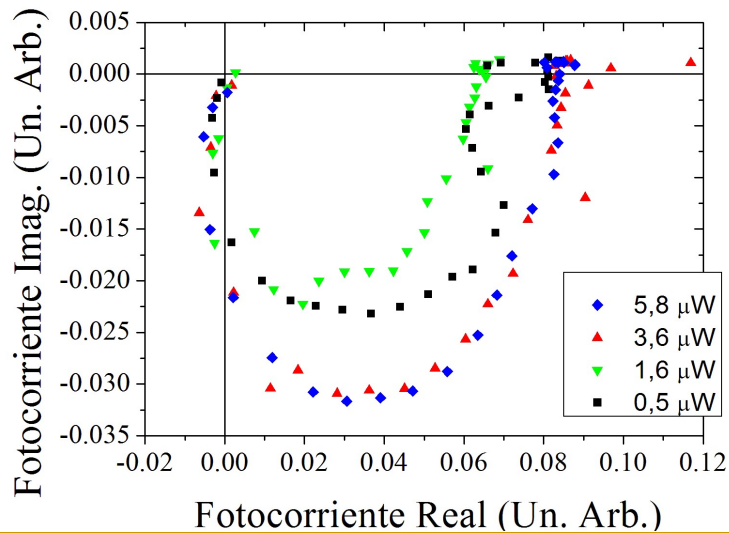


450 nm

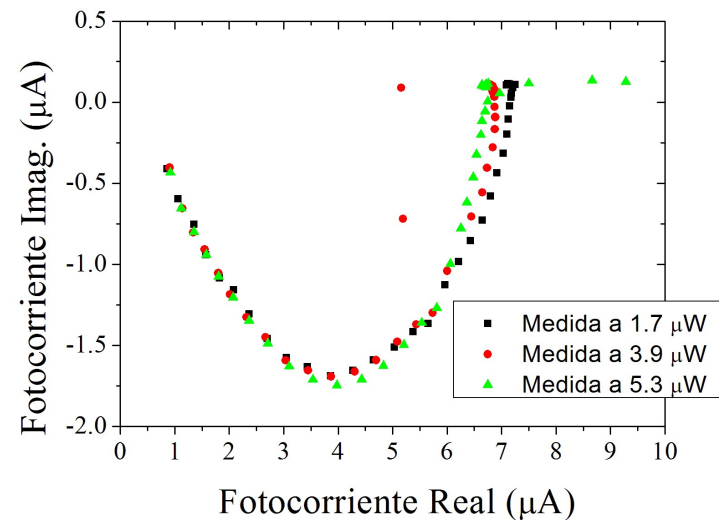
# Variación Longitud de Onda de Excitación en IMPS



- 1) 635 nm ~ 1.95 eV  
>  $E_g(\text{CuInS}_2) = 1.58 \text{ eV}$ .
- 2) 450 nm ~ 2.76 eV.  
>  $E_g(\text{In}_2\text{S}_3) = 2.04 \text{ eV}$ .



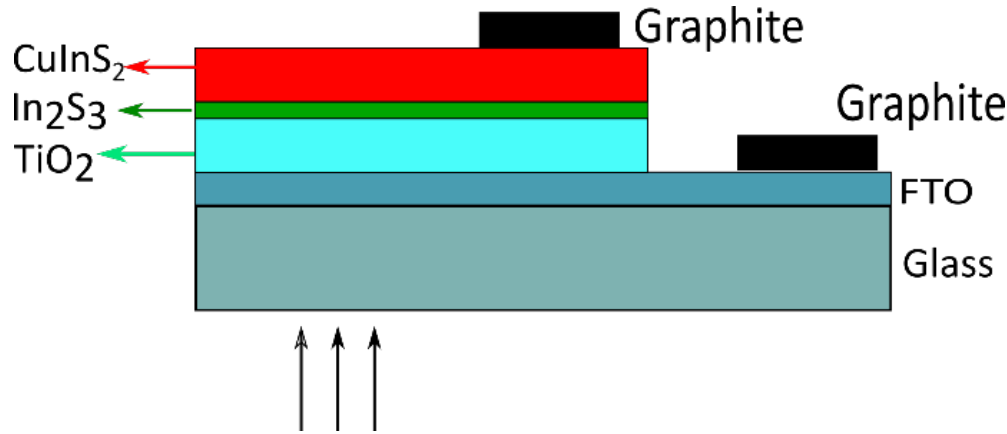
635 nm



450 nm



# Variación Voltaje Aplicado en IMPS

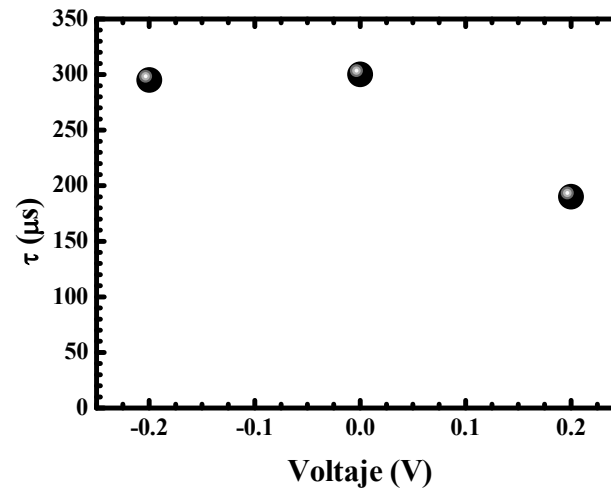
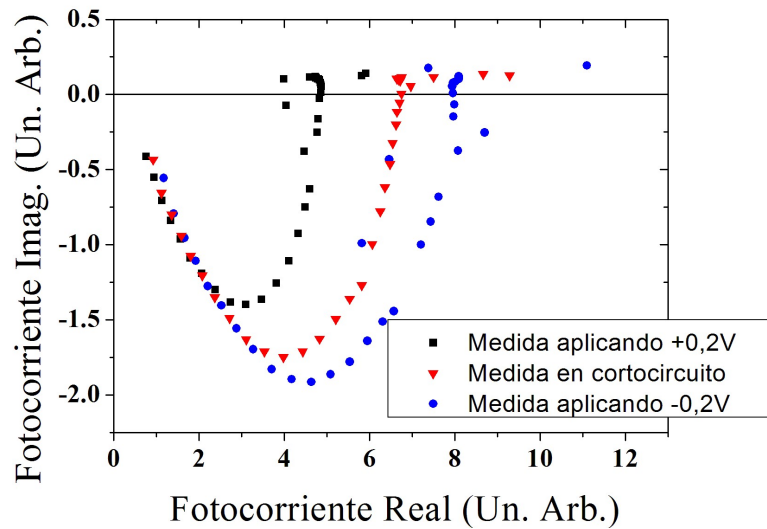


Voltaje Circuito Abierto

$\sim 0.2 \text{ V}$

$450 \text{ nm} \sim 2.76 \text{ eV.}$

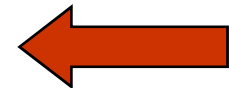
$> E_g(\text{In}_2\text{S}_3) = 2.04 \text{ eV}$



---

# Sumario

- Presentación.
- Motivación.
- Películas Delgadas ZnO.
  - Experimental.
  - Dependencia con el Espesor.
  - Temperatura de Deposición.
  - Películas Nanométricas.
- Nanovarillas de ZnO.
  - Dispersión de la Luz.
  - Sensibilización para Celdas Solares Fotovoltaicas.
  - Celdas Solares de Películas Delgadas.
- Conclusiones



---

# Conclusiones

- Películas Delgadas ZnO (por Electrodeposición):
    - Borde de Absorción depende Espesor de las Películas.
    - Temperatura de Crecimiento controla Tamaños de Nanocristales en la película y aparecen efectos de Confinamiento Cuántico.
  - Películas Delgadas ZnO (por Sol-Gel y Dip-Coating):
    - Películas Nanométricas que también presentan Confinamiento Cuántico.
  - Nanovarillas de ZnO:
    - Morfología de Nanovarillas permite controlar Dispersión de la Luz.
    - Sensibilización con otros semiconductores permite preparar estructuras Core-Shell.
  - Celdas Solares Fotovoltaicas de Películas Delgadas:
    - Aumento de Eficiencia de Colección de Cargas en celdas solares fotovoltaicas con Nanovarillas de ZnO.
-

---

# Agradecimientos



- ANII - Agencia Nacional de Investigación e Innovación (Proyectos FSE\_1\_2014\_1\_102184 y FCE\_1\_2014\_1\_104739).
  - CSIC – Comisión Sectorial de Investigación Científica.
  - PEDECIBA – Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas.
-