UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
Facultad de Ciencias

TESIS

“Síntesis, Caracterización Fotoelectroquímica de Películas de Nanovarillas de ZnO y su Aplicación como Fotoánodos en Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes”

Para obtener el Título Profesional de Ingeniero Físico

Elaborado por

Luis Alberto Sánchez Rodas

: 0000-0002-3080-6123

Asesor

Dr. Juan Martin Rodríguez Rodríguez

: 0000-0002-9887-6419

LIMA - PERÚ

2024

Citar/How to cite	Luis Sanchez [1]
Referencia/Reference Estilo/Style: IEEE (2020)	[1] Luis Sanchez, "*Síntesis, Caracterización Fotoelectroquímica de Películas de Nanovarillas de ZnO y su Aplicación como Fotoánodos en Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes*" [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2024.

Referencia/Reference Estilo/Style: APA (7ma ed.)	Luis, Sanchez. (2024). *Síntesis, Caracterización Fotoelectroquímica de Películas de Nanovarillas de ZnO y su Aplicación como Fotoánodos en Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes.* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.

Dedicatoria

Dedicado a mi Familia. A mi esposa Roxana

e hijos Yasumi y Luis Ángel

Agradecimientos

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a aquellos que fueron fundamentales para la realización de esta tesis. En primer lugar, extiendo mi reconocimiento al Dr. Juan Rodríguez, mi asesor de tesis y amigo, cuya sabiduría, orientación y paciencia infinita han sido pilares fundamentales en la finalización de esta tesis. Gracias por guiar mis pasos y compartir conmigo el valioso conocimiento que ha enriquecido mi formación académica. A la Dra. María Quintana, agradezco su apoyo en la caracterización fotoelectroquímica de las celdas solares, y a MSc. Edwar Carpio, mi reconocimiento por su colaboración en el análisis de los resultados mediante IPCE. Asimismo, agradezco a Clemente Luyo por su contribución significativa en las caracterizaciones por SEM.

En última instancia, deseo expresar mi gratitud a mi familia. Mis padres, Regulo y Toelinda, y mis hermanos Leonel, Miguel y Flor, merecen un especial reconocimiento por su inestimable fe y comprensión a lo largo de este proceso. A mi esposa Roxana, en particular, le agradezco de corazón por su constante apoyo. Estoy agradecido por su paciencia a lo largo de estos años.

Resumen

En este trabajo de tesis, se investigó la influencia de los parámetros de depósito de la capa de semillas en las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de películas de nanovarillas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio conductor transparente (FTO). Las nanovarillas de ZnO se obtuvieron por crecimiento, en una solución sobresaturada de nitrato de zinc, de la capa de semillas de ZnO depositas sobre FTO. Se empleo la técnica de rociado pirolítico para depositar varias películas de semillas de ZnO a partir de soluciones precursoras de acetato de zinc con razones molares etanol/agua (Γ) en el rango de 0 a 0,92. Encontramos que tanto las propiedades eléctricas como fotoelectroquímicas están fuertemente influencias por las condiciones de preparación de la solución precursora. Con el fin de realizar la caracterización eléctrica de las distintas películas de nanovarillas de ZnO sintetizadas, determinación de la resistencia de lámina, resistividad, movilidad y densidad de portadores de carga, se diseñó e implementó un sistema modular cuyos componentes básicos son un electroimán, que genera un campo magnético de hasta 400 mT, una fuente de corriente DC y un multímetro digital de alta resolución. También se desarrolló un conmutador controlable por puerto serial usando una placa Arduino para realizar los cambios automático de los puntos de contacto sobre la muestra, sobre los cuales se debe aplicar la corriente y medir el voltaje requerido por las técnicas de van der Pauw y efecto Hall. Finalmente, se fabricó y evaluó la performance de celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) usando como fotoánodo las películas de nanovarillas de ZnO sintetizadas. La mayor eficiencia de las DSSC obtenida fue de 0,42% y corresponde a la DSSC fabricada usando como fotoánodo películas de nanovarillas de ZnO con Γ=0,04.

Palabras clave – ZnO, nanovarillas de ZnO, celdas solares, fotoánodo.

Abstract

In this thesis work, the influence of seed layer deposition parameters on the electrical and photoelectrochemical properties of ZnO nanorod films grown on transparent conductive glass (FTO) substrates was investigated. The ZnO nanorods were obtained by growing, in a supersaturated zinc nitrate solution, of the ZnO seed layer deposited on FTO. The Spray Pyrolysis technique was used to deposit several ZnO seed films from zinc acetate precursor solutions with ethanol/water molar ratios (Γ) in the range of 0 to 0,92. We found that both the electrical and photoelectrochemical properties are strongly influenced by the preparation conditions of the precursor solution. In order to carry out the electrical characterization of the different films of synthesized ZnO nanorods, determination of the sheet resistance, resistivity, mobility and density of charge carriers, a modular system was designed and implemented whose basic components are an electromagnet, which generates a magnetic field of up to 400 mT, a DC current source (Keithley Model 6220) and a high-resolution digital multimeter (Keithley Model 2701). A switch controllable by the serial port was also developed using an Arduino board to automatically change the contact points on the sample, on which the current must be applied, and the voltage required by the van der Pauw and Hall effect techniques must be measured. Finally, the Dye-sensitized solar cells (DSSC) were fabricated, and its performance evaluated using the synthesized ZnO nanorod films as photoanode. The highest efficiency of the DSSC obtained was 0,42% and corresponds to the DSSC fabricated using ZnO nanorod films with Γ=0,04 as photoanode.

Keywords – ZnO, Nanorods, Solar Cells, Photoanode

Tabla de Contenido

Resumen V

Abstract VI

Introducción XVI

I. Parte introductoria del trabajo 1

A. Generalidades 1

B. Descripción del problema de investigación 3

C. Objetivos del estudio 5

1) Objetivo General 5

2) Objetivos Específicos 5

II. Marco teórico y conceptual 7

A. Óxido de zinc 7

1) Estructura cristalina del ZnO 8

2) Principales propiedades del ZnO 9

3) Propiedades eléctricas del ZnO 10

B. Caracterización eléctrica de películas delgadas 12

1) Conductividad eléctrica 13

2) Técnica de las 4 Puntas 15

3) Técnica van der Pauw 18

4) Técnica de Efecto Hall 21

C. Celdas solares sensibilizadas por colorantes - DSSC 25

1) Principio de operación de DSSC 26

2) Componentes de una DSSC 30

a) El substrato 30

b) Oxido Semiconductor Fotoánodo 30

c) El colorante 31

d) El electrolito 32
e) Contraelectrodo 34
III. Desarrollo del trabajo de investigación 35
A. Procedimiento Experimental 35
1) Síntesis de películas de nanovarillas de ZnO 35
a) Rociado Pirolítico 36
b) Reactivos y substrato utilizado 37
c) Preparación de las soluciones Precursoras 37
d) Solución de Crecimiento 38
2) Sistema de caracterización eléctrica 39
a) Sistema de Adquisición 41
b) Portamuestra 43
c) Validación 44
3) Fabricación de las DSSC 45
4) Montaje experimental para obtener las curvas IPCE 46
B. Técnicas de Caracterización 47
1) Microscopía electrónica de barrido 47
2) Caracterización Corriente-Voltaje 48
3) Eficiencia en la Conversión de Fotones a Corriente 51
IV. Análisis y discusión de resultados 53
A. Caracterización morfológica 53
B. Caracterización eléctrica de las películas de nanovarillas 57
C. Caracterización fotoelectroquímica 61
1) Caracterización fotoelectroquímica de las películas de nanovarillas de ZnO 61
2) Caracterización fotoelectroquímica de las DSSC 63
V. Conclusiones 67
VI. Recomendaciones 69

VII. Referencias bibliográficas 70

Anexos.....81

Lista de Tablas

Tabla I: Parámetros físicos básicos del ZnO [58]…….…….. 10

Tabla II: Propiedades eléctricas del ZnO [58]..... 11

Tabla III: Bits para el control de conmutaciones en las medidas de van der Pauw. 43

Tabla IV: Bits para el control de conmutaciones en las medidas de efecto Hall 43

Tabla V: Características morfológicas de las películas y nanovarillas de ZnO 56

Tabla VI: Resistencia de lámina (RS) en función de relación molar Etanol-Agua (Γ) 57

Tabla VII: Características de las DSSC basadas en películas de nanovarillas de ZnO como fotoanodos 64

Lista de Figuras

Figura I. Fotografía de un cristal de zincita naranja [47]. 7

Figura II. Estructura wurtzita del ZnO [51]. 8

Figura III. (Izquierda) Estructura sal de roca y (Derecha) Estructura blenda de zinc [51]. 9

Figura IV. Representación esquemática de la medición de la resistencia eléctrica de una película delgada con el método de cuatro puntas. 16

Figura V. Esquema de la medición de la resistencia de lámina de un recubrimiento mediante la técnica de van der Pauw [67]. 19

Figura VI. Principio del efecto Hall. 23

Figura VII. Representación esquemática para la medición de Hall de un revestimiento conductor en la geometría de van der Pauw. 24

Figura VIII. Esquema de una DSSC [3]. 27

Figura IX. Esquema de los principios básicos de funcionamiento de una DSSC. 28

Figura X. (a) Generación de una capa semilla por rociado pirolítico y (b) Crecimiento de las nanovarillas de ZnO [47]. 35

Figura XI**.** Esquema del sistema SP empleado [70] 36

Figura XII. Esquema de la preparación de las soluciones precursoras [50]. 38

Figura XIII**.** Diagrama esquemático de la preparación de la solución de crecimiento [47]. .. 39

Figura XIV**.** Crecimiento de una película de nanovarillas de ZnO sobre FTO [50]. 39

Figura XV. Diagrama de bloques del sistema de caracterización eléctrica. 40

Figura XVI. (Arriba) Fuente de corriente DC Keithley Modelo 6220 PRECISIÓN CURRENT SOURE. (Abajo) Multímetro digital Keithley Modelo 2701 ETHERNET MULTIMETER/DATA ACQUISITION SYSTEM. 41

Figura XVII. Placa Arduino Due. 41

Figura XVIII. Esquemático del circuito Conmutador. 42

Figura XIX. Diagrama PCB doble cara del circuito Conmutador. 42

Figura XX. Circuito conmutador. 43
Figura XXI. Portamuestra fabricado. 44
Figura XXII**.** (Arriba) Muestra de referencia ITO SMB-06R. (Abajo) Ficha de la caracterización eléctrica de la muestra de referencia. 45
Figura XXIII. (a) Diagrama esquemático para la fabricación de DSSC. (b) Diagrama esquemático de DSSC con fotoánodo nanovarillas de ZnO. 46
Figura XXIV**.** Esquema experimental empleado para determinar el IPCE de las películas de nanovarillas de ZnO depositados sobre FTO. 47
Figura XXV. Diferentes señales que se pueden generar cuando un haz de electrones interacciona con una muestra. 48
Figura XXVI. Espectros de un cuerpo negro a 5670 K, luz solar extraterrestre y luz solar terrestre (AM1.5). La luz ultravioleta es filtrada por el ozono. El agua y el CO_2 absorben principalmente en el infrarrojo [73]. 49
Figura XXVII. Representación del camino de la Luz Solar. 50
Figura XXVIII. Ejemplos de curvas I-V típicas registradas bajo irradiación (Curva continua) y oscuridad (Curva discontinua)..... 51
Figura XXIX. Micrografías SEM de una película de nanovarillas de ZnO con diferentes magnificaciones (a) 10 KX, (b) 25 KX, (c) 100 KX, (d) 300KX. 53
Figura XXX. Micrografías SEM de películas de nanovarillas de ZnO con: (a) Γ = 0, (b) Γ = 0,92..... 54
Figura XXXI. Micrografías de SEM de corte transversal de las películas de nanovarillas de ZnO con destinos Γ. (a) Γ= 0,02, (b) 0,03, (c) 0,04 y (d) 0,06..... 55
Figura XXXII. Diámetro promedio de las nanovarillas de ZnO en función de la razón molar etanol a agua (Γ)..... 56
Figura XXXIII. Resistencia de lámina (RS) en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora..... 58

Figura XXXIV. Resistividad eléctrica en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora..... 59
Figura XXXV. Movilidad eléctrica en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora..... 60
Figura XXXVI. Densidad de carga volumétrica en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora..... 60
Figura XXXVII. Densidad de fotocorriente en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora..... 61
Figura XXXVIII. IPCE de las películas de nanovarillas de ZnO en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora..... 62
Figura XXXIX. Curvas I-V de las DSSC usando como fotoanodos películas de nanovarillas de ZnO..... 63
Figura XL. Eficiencia y Corriente en corto circuito de las DSSC usando como fotoanodos películas de nanovarillas de ZnO..... 65
Figura XLI. IPCE de las DSSC usando como fotoanodos películas de nanovarillas de ZnO 66

Lista de Acrónimos

AM	Masa de aire.
AU	Unidad astronómica.
1-D	Unidimensional.
B1	Sal de roca.
B3	Blenda de zinc.
B4	Wurtzita.
BC	Banda de conducción.
BSD	Detector de electrones retrodispersados.
DSSC	Celdas solares sensibilizadas por colorante.
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva.
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto.
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
ITO	Indio dopado con estaño
IPCE	Eficiencia en la conversión de fotones a corriente.
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor.
PET	Tereftalato de polietileno.
Si	Silicio.
SED	Detector de electrones secundarios.
SG	Rociado-Gel
SP	Rociado pirolítico.
TiO_2	Dióxido de titanio.
TCO	Óxido conductor transparente.
UV	Ultravioleta
ZnO	Oxido de zinc.

Lista de Símbolos

ρ	Resistividad eléctrica
μ	Movilidad eléctrica.
n	Densidad de electrones.
σ	Conductividad eléctrica.
J	Densidad de corriente
E	Campo eléctrico.
τ	Tiempo de relajación.
Γ	Razón molar etanol – agua.
R_H	Coeficiente de Hall.
R_S	Resistencia de lamina
V_H	Voltaje de Hall.
λ	Longitud de onda.
j_{ph}	Densidad de fotocorriente.
FF	Factor de llenado.
P_{max}	Punto de máxima potencia
I_{sc}	Corriente en corto circuito.
V_{oc}	Voltaje a circuito abierto.

Introducción

El aumento de la demanda energética global y el impacto ambiental del uso excesivo de combustibles fósiles en las últimas décadas, han llevado a la comunidad científica a estudiar fuentes de energía alternativas. Asimismo, cada vez cobra mayor importancia el desarrollo de nuevos dispositivos que permitan el uso de fuentes de energía renovables. La energía renovable proviene de procesos naturales que se renuevan constantemente. El uso de estas fuentes de energía es fundamental por razones medioambientales y económicas.

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés de dye sensitized solar cell) son un tipo de dispositivo fotovoltaico de tercera generación que convierte de manera eficiente la energía solar en electricidad, utilizando materiales asequibles y métodos de fabricación relativamente sencillos. Una DSSC consiste en una película mesoporosa y nanoestructurada de óxido metálico (fotoánodo), sensibilizada a la luz visible mediante un tinte o colorante adsorbido en su superficie. Las moléculas de tinte absorben luz visible e inyectan electrones desde su estado excitado a la banda de conducción del óxido metálico. Los electrones inyectados se desplazan a través de la película hacia el colector de corriente, y el tinte es regenerado por un donante de electrones en la solución electrolítica.

Las DSSC son un dispositivo de conversión de energía solar prometedor, de bajo costo y fácil de fabricar, cuyo costo de producción es de 10 a 15 veces inferior al de las celdas basadas en silicio (Si). Tras tres décadas desde su creación, la eficacia máxima registrada es del 14,2%, con fotoánodo de TiO_2, lo cual es muy bajo en comparación con celdas basadas en silicio. No obstante, a pesar de los múltiples esfuerzos, los problemas que restringen la eficiencia de estas DSSC aún no se han solucionado. Existen múltiples razones que restringen la mejora en la eficiencia de las DSSC que implican una movilidad deficiente de electrones, esto que resulta en una elevada tasa de recombinación, así como métodos de síntesis costosos, entre otros.

El fotoánodo es crucial en los procesos de adsorción del tinte o colorante y el transporte de electrones en una DSSC, siendo el TiO_2 el óxido metálico más exitoso y ampliamente usado como fotoánodo en una DSSC. Sin embargo una alternativa que esta ganado gran interés en la comunidad científica es el uso de ZnO nanoestructurado como fotoanodo. El óxido de zinc (ZnO) tiene una afinidad electrónica y un ancho de banda prohibida similar a la del TiO_2 (Ancho de banda prohibida ~3,2 eV para TiO_2 y ~3,3 eV para el ZnO).

La difusividad de electrones del ZnO es mucho mayor en comparación con el TiO_2 y la movilidad de los electrones del ZnO (~115–155 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) también lo que se traduce en mejores propiedades de transporte de carga del ZnO y una teórica mejora de la eficiencia de las DSSC, lo que muestra que el ZnO es una alternativa atractiva a los fotoánodos basados en TiO_2 para la fabricación de DSSC.

En esta última década, en nuestro laboratorio, hemos logrado sintetizar con éxito películas de nanovarillas de ZnO utilizando técnicas como Sol-Gel, Spray Pirolisis (SP) y Spray-Gel (SG) sobre diversos sustratos, específicamente vidrio común, vidrio conductor (FTO) y plásticos (PET), bajo variadas condiciones de síntesis, lo que ha permitido un control adecuado de las características morfológicas, ópticas y estructurales del material. No obstante, hasta la fecha, no se ha llevado a cabo un análisis adecuado sobre las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de estas películas. Este trabajo de tesis examina los efectos de la variación de los parámetros de generación de capas de semillas de ZnO sobre sustratos de vidrio conductor transparente SnO2:F (FTO) en las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de las películas de nanovarillas de ZnO, así como la evaluación del rendimiento de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) fabricadas con dichas películas de nanovarillas de ZnO como fotoánodo.

I. Parte introductoria del trabajo

A. Generalidades

En las últimas décadas, el aumento de la demanda energética en el mundo y los efectos ambientales del uso excesivo de combustibles fósiles ha impulsado a la comunidad científica a llevar a cabo investigaciones sobre fuentes de energía alternativas [1]. De igual manera, cobra cada vez más importancia desarrollar nuevos dispositivos que consientan el uso de fuentes de energía renovables. La energía renovable proviene de procesos naturales que se renuevan continuamente. El uso de estos recursos energéticos es esencial por razones ecológicas y económicas. Actualmente, las energías renovables son la fuente de generación eléctrica de más rápido crecimiento siendo sus principales contribuyentes la energía solar, hidroeléctrica y eólica. Además, la producción de energía solar ha aumentado rápidamente durante la última década [2]. En este contexto, el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos más eficientes ocupa un lugar predomínate en la lista de tópicos de investigación actuales. El aumento del consumo de energía y el calentamiento global representan dos de los principales problemas para nuestro futuro. Para su uso práctico, es necesario crear dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos con una alta eficiencia y de bajo costo. Por ejemplo, el uso de diodos emisores de luz en determinados sistemas de iluminación ha supuesto importantes ahorros de electricidad en los países industrialmente desarrollados [2]. Así mismo, al producir dispositivos fotovoltaicos a gran escala con una eficiencia del 25-30%, la energía fotovoltaica se puede utilizar a un precio más competitivo que la producción de energía convencional [1], [2].

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés de *dye sensitized solar cell*) son una clase de dispositivo fotovoltaico de tercera generación que puede convertir de forma rentable la energía solar en electricidad

gracias al uso de materiales económicos y procesos de fabricación comparativamente simples. Una DSSC está conformada de una película de óxido metálico mesoporosa y nanoestructurada (Fotoánodo), sensibilizada a la luz visible por medio de un tinte o colorante adsorbido en su superficie. Las moléculas de tinte absorben la luz visible e inyectan electrones desde su estado excitado a la banda de conducción (BC) del óxido metálico. Los electrones inyectados viajan a través de la película hasta el colector de corriente y el tinte es regenerado por un donante de electrones en la solución electrolítica. Desde que se propuso la primera DSSC basada en un fotoánodo de dióxido de titanio (TiO_2), las DSSC han recibido una enorme atención científica [3], [4], [5]. Las DSSC son un prometedor dispositivo de conversión de energía solar de bajo costo y fácil de fabricar, cuyo costo de fabricación es de 10 a 15 veces menor que las celdas basadas en silicio (Si). Luego de tres décadas de su creación, la eficacia más alta registrada es de 14,2% [6], [7]. Sin embargo, a pesar de los numerosos esfuerzos, aún no se han resuelto los problemas que limitan la eficiencia de estas DSSC. Son varias las razones las que limitan la mejora en la eficiencia de las DSSC basados en nanopartículas de TiO_2 [8], [9], las cuales incluyen una movilidad de electrones deficiente lo cual conduce a una alta tasa de recombinación, costosos métodos de síntesis entre otros [9]. La técnica convencional utilizada para la síntesis de TiO_2 normalmente requiere de temperaturas altas y tratamientos posteriores empleados para eliminar los aditivos y aumentar la porosidad del fotoánodo y/o la cristalización del óxido metálico [10], [11].

El fotoánodo es crucial en los procesos de adsorción del tinte o colorante y el transporte de electrones. El óxido de zinc (ZnO) tiene una afinidad electrónica y un ancho de banda prohibida similar a la del TiO_2 (Ancho de banda prohibida ~3,2 eV para TiO_2 y ~3,3 eV para el ZnO) [11], [12]. La difusividad de electrones del ZnO es mucho mayor en comparación con el TiO_2 [12] y la movilidad de los electrones del ZnO (~115–155 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) también es mayor en comparación al TiO_2 [13]. Todas estas propiedades son prometedoras para el transporte efectivo de electrones lo cual permite disminuir la

tasa de recombinación [14], lo que muestra que el ZnO es una alternativa atractiva a los fotoánodos basados en TiO_2 para la fabricación de DSSC. Hasta la fecha, se han realizado numerosos trabajos para mejorar el rendimiento general de los DSSC; en primer lugar, mediante la mejora de las capacidades de captura de luz del fotoánodo mesoporoso [15], [16], en segundo lugar, mediante cambios en la superficie para mejorar la adsorción del colorante y reducir la recombinación [17], [18].

B. Descripción del problema de investigación

Son muchos los factores que determinan el rendimiento de ZnO como fotoánodo en una DSSC entre los que destacan la adsorción del colorante, el tamaño de las nanopartículas, los pares redox selectivos, la conducción de electrones y la estabilidad del fotodiodo de ZnO en contacto con el electrolito. Se debe obtener una alta razón área superficial/volumen para que las DSSC mejoren la carga de tinte y las propiedades electrónicas para lograr una alta eficiencia de recolección. Se puede lograr una alta recolección de luz mediante una alta adsorción de tinte en una película de ZnO, lo que conduce a una mayor corriente de cortocircuito [19], [20], [21]. Las nanopartículas con un tamaño de 40 nm han mostrado una mayor eficiencia en DSSC en comparación con nanopartículas con tamaño el rango 200 nm - 2 μm [22], esto debido a que las nanopartículas más pequeñas tienen un área de superficie específica más grande. Los límites de grano, así como los defectos en las películas mesoporosas de ZnO, limitan el transporte directo de electrones en las nanopartículas en comparación con las nanovarillas. Un estudio concluyó que las nanovarillas transportan electrones más rápido que las nanopartículas [23]. Los nanotubos y los nanocables, al ser nanoestructuras unidimensionales (1-D), aceleran la transferencia de electrones y reducen la recombinación [24]. El crecimiento de diferentes nanoestructuras ha mejorado los factores mencionados anteriormente hasta cierto punto y se necesita más

investigación para explorar las diferentes técnicas de síntesis y sus productos resultantes en el rendimiento general de las DSSC.

Se han realizado varios estudios sobre diferentes morfologías de nanoestructuras de ZnO, tales como: Nanoplacas [25], husillos [26], trípodes [27], nanovarras [28], nanoflores [29], nanotubos [30], nanofibras [31], nanopartículas [32], etc para logar obtener una alta razón área superficial/volumen, tamaño de partículas más pequeño y transporte directo de electrones en el ZnO, empleando diferentes técnicas de síntesis como la síntesis de estado sólido [33], deposición química de vapor [34], deposición catódica [35], evaporación térmica [36], deposición electroquímica [37], electrohilado [38] e hidrotermal [39], etc. Estos cambios morfológicos aportan una mejora significativa en las propiedades fotoelectroquímicas de una DSSC [40], [41]. Sin embargo, aun existen limitaciones asociadas con las nanoestructuras de ZnO debido a la baja área de superficie para adsorber el tinte, lo que afecta el rendimiento de las DSSC [42], [43].

La ingeniería estructural del ZnO mediante el uso de distintos solventes muestran una mejora en la eficiencia de conversión de los dispositivos DSSC [44]. Dado que los diferentes disolventes poseen una tensión superficial, una viscosidad y una polaridad características estos influyen en el crecimiento de las morfologías resultantes [45]. Sobre esta base, se muestra que se obtuvieron diferentes nanoestructuras de ZnO cuando se emplearon disolventes como etilenglicol, 1-butanol, ácido acético, acetona, cloroformo y acetato de etilo que influyen en las propiedades estructurales y fisicoquímicas de las nanoestructuras [44], [46].

Para la aplicación práctica de películas delgadas de ZnO en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos, es muy importante controlar su morfología, estructura cristalina y propiedades fotoelectroquímicas. Recientemente en nuestro laboratorio hemos logrado sintetizar con éxito películas de nanovarillas de ZnO basados en técnicas como Sol-Gel, Spray Pirolisis (SP) y Spray-Gel (SG) sobre diferentes sustratos, en

particular sobre vidrio común, vidrio conductor (FTO) y plásticos (PET), bajo distintas condiciones de síntesis logrando así un adecuado control de las características morfológicas, ópticas y estructurales del material [47], [48], [49], [50]. No obstante hasta la fecha no se ha realizado un adecuado análisis de las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de estas películas. Por tal motivo en este trabajo de tesis se estudia los efectos de la variación los parámetros de generación de las capas de semillas de ZnO, sobre sustratos de vidrio conductor transparente SnO_2:F (FTO) sobre las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de las películas de nanovarillas de ZnO crecidas a partir de las capas semillas y se evalúa la performance de DSSC fabricadas usando las películas de nanovarillas de ZnO como fotoánodo.

C. Objetivos del estudio

1) Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo de tesis es la de analizar la influencia de los parámetros de depósito de las capas de semillas de ZnO sobre sustratos de vidrio conductor FTO sobre las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de las películas de nanovarillas obtenidas y evaluar la performance de las celdas solares sensibilizadas por colorante fabricadas usando las películas de nanovarillas de ZnO como fotoánodos.

2) Objetivos Específicos

Los objetivos específicos de esta tesis son:

- Sintetizar películas de nanovarillas ZnO sobre substratos de vidrio conductor transparente FTO, crecidas a partir de semillas depositadas por rociado pirolítico de soluciones precursoras con distintas relaciones molares etanol-agua.

- Diseñar e implementar un sistema modular para el análisis de las características eléctricas de películas de nanovarillas de ZnO.
- Estudiar el efecto de los parámetros de depósito de las capas de semillas de ZnO sobre las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de las películas de nanovarillas de ZnO.
- Evaluar la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorante fabricadas usando las películas de nanovarillas de ZnO como fotoánodos.

II. Marco teórico y conceptual

Este capítulo proporciona una descripción general de las propiedades fisicoquímicas, estructurales y electrónicas fundamentales del ZnO. Además, se discuten los conceptos básicos de las células sensibilizadas por colorantes, así como los métodos básicos para la caracterización eléctrica de películas delgadas.

A. Óxido de zinc

El óxido de zinc es un material tecnológico clave, tiene la fórmula química ZnO. El ZnO se encuentra en la corteza terrestre de manera natural como zincita o ancramita, un mineral que contiene hasta un 80 % de ZnO. Las impurezas presentes determinan el color de este mineral, que puede ser rojo oscuro, naranja, amarillo o verde claro (Figura I), y suelen ser cantidades pequeñas de hierro y manganeso. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones, el ZnO debe producirse sintéticamente para aplicaciones específicas. El ZnO fue descubierto en 1810 por Bruce en Franklin Furnace (Nueva Jersey, EE. UU.) y desde entonces ha sido el compuesto químico más importante comercialmente del elemento zinc [51].

FIGURA I. Fotografía de un cristal de zincita naranja [47].

El ZnO es un compuesto inorgánico no tóxico que pertenece a la familia de semiconductores compuesta II-VI con un ancho de banda prohibida directa a temperatura ambiente de 3,37 eV y una gran energía de enlace de excitón de aproximadamente 60 meV, que es mucho mayor que la del GaN (25 meV), GaAs (4 meV) y ZnSe (22 meV) a temperatura ambiente, lo que lo convierte en un material muy atractivo para las aplicaciones en los dispositivos optoelectrónicos avanzados [52]. El ZnO ha atraído una atención significativa como material para emisores de luz ultravioleta (UV), varistores, electrónica transparente de alta potencia, dispositivos de ondas acústicas de superficie, transductores piezoeléctricos, sensores de gas, y también como material para pantallas y celdas solares [53].

1) Estructura cristalina del ZnO

El óxido de zinc cristaliza en tres estructuras diferentes: wurtzita (B4), blenda de zinc (B3) y sal de roca (B1), según las condiciones de presión y temperatura. En condiciones de temperatura y presión ambiental, el ZnO cristaliza en la fase estable de wurtzita. La Figura II muestra la fase wurtzita del ZnO, en la cual las esferas grandes representan los átomos de oxígeno y las pequeñas los átomos de zinc.

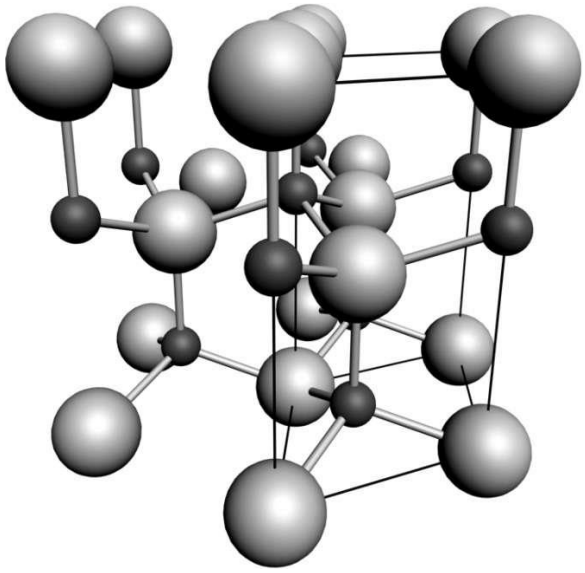


FIGURA II. Estructura wurtzita del ZnO [51].

La simetría polar en el ZnO a lo largo del eje hexagonal es generada por la coordinación tetragonal tanto de los átomos de zinc como de los de oxígeno y es el causante de varias de las propiedades más importantes del ZnO, como su piezoelectricidad, polarización espontánea, crecimiento cristalino, ataque químico y defectos.

El ZnO de estructura tipo blenda de zinc solo se estabiliza al crecer sobre estructuras cúbicas [54], [55]. Por otro lado, la estructura de sal de roca es una fase metaestable que solo puede obtenerse a presiones relativamente altas [56].

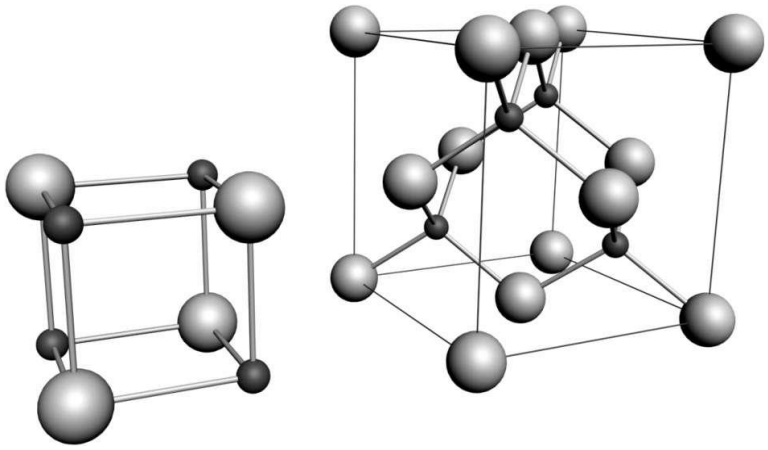


FIGURA III. (Izquierda) Estructura sal de roca y (Derecha) Estructura blenda de zinc [51].

2) Principales propiedades del ZnO

La Tabla I resume los principales parámetros físicos del ZnO de estructura cristalina wurtzita reportados en la literatura [51]. Es importante indicar que aún existe cierta incertidumbre sobre algunos de estos valores. Por ejemplo, debido a que hay relativamente pocos trabajos sobre ZnO con conductividad tipo p en comparación a los tipo n, la movilidad de los huecos así como su masa efectiva aún son objeto de estudio [57]. Asimismo, los valores de conductividad térmica muestran una serie de fluctuaciones que pueden ser provocadas por defectos como las dislocaciones o límites de grano. Sin duda, la precisión de esos valores aumentará a medida que se realice

estudios más profundos sobre este semiconductor y se logre una mayor comprensión y control de estos parámetros.

TABLA I
Parámetros físicos básicos del ZnO [58].

Parámetro Físico	**Valor**
Parámetros de Red a 300 K	
ao	0,32495 nm
co	0,52069 nm
ao/co	1,602 (1,633 en una estructura hexagonal ideal)
u	0,345
Densidad	5,606 g/cm^3
Fase estable a 300 K	Wurzita
Temperatura de fusión	1975 °C
Conductividad térmica	0,6 - 1-1,12
Coeficiente lineal de expansión (/ °C)	ao = 6,5 10^{-6} co = 3,0 10^{-6}
Constante dieléctrica estática	8,656
Índice de refracción	2,008 – 2,029

3) Propiedades eléctricas del ZnO

La Tabla II muestra algunas propiedades eléctricas del ZnO intrínseco. Generalmente, el óxido de zinc sin dopar se considera un semiconductor de tipo n (portadores de carga son los electrones). Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO, como la resistividad eléctrica, la concentración volumétrica y la movilidad de portadores de carga, se determinan mediante las técnicas de Vander der Pauw y del efecto Hall, las cuales se describirán en detalle en el siguiente capitulo. La resistividad eléctrica (ρ) de una película delgada tipo n depende de la densidad de

electrones (*n*) en la banda de conducción y su movilidad (μ), según la ecuación $\sigma = \frac{1}{\rho} = e.\mu.n$ donde *e* es la carga electrónica elemental y σ es la conductividad eléctrica cuya inversa es la resistividad eléctrica. Es posible modificar la resistividad eléctrica del óxido de zinc mediante dopaje, introduciendo átomos de zinc en exceso en la posición intersticial o creando vacancias de oxígeno.

Estos átomos de zinc intersticial y vacancias de oxígeno se comportan como donantes de electrones y provocan una disminución de la resistividad eléctrica del material. Es importante mencionar que la resistividad eléctrica del óxido de zinc depende del método de depósito y de las condiciones de preparación, en particular de los tratamientos térmicos. El ZnO tipo n se obtiene fácilmente sustituyendo átomos de zinc por elementos del Grupo III (Al, Ga, In y B) y del Grupo IV (Si, Ge y Zr) o sustituyendo átomos de oxígeno por un elemento del grupo VII (F, Cl). En contraste, es todo un desafío poder obtener ZnO tipo p. Sin embargo, hay muchos cálculos teóricos y algunos experimentales que sugirieron la posibilidad de obtener ZnO tipo p utilizando codopantes aceptores y donantes, como N y Al, Ga [59], [60].

TABLA II
Propiedades eléctricas del ZnO [58].

Parámetro Físico	**Valor**
Tipo del ancho de banda prohibida	Directa
Ancho de banda prohibida	3,37 eV
Tipo de conductividad	*n* y *p*
Concentración intrínseca de portadores de carga	< 10^6 cm^{-3} (máxima densidad de electrones en dopado tipo n > 10^{20} cm^{-3}; máxima densidad de huecos en dopado tipo p < 10^{17} cm^{-3}).
Energía de enlace de excitones	60 meV

Masa efectiva del electrón	0,24
Movilidad Hall de electrones a 300 K para baja conductividad tipo n	200 cm^2/Vs
Masa efectiva de huecos	0,59
Movilidad Hall de huecos a 300 K para baja conductividad tipo p	5-50cm^2/Vs

B. Caracterización eléctrica de películas delgadas

Los materiales con propiedades eléctricas avanzadas hoy en día son omnipresentes en un mundo que está cada vez más moldeado por la tecnología. Los desarrollos técnicos recientes en la miniaturización de dispositivos electrónicos o el rendimiento cada vez mayor de pantallas y dispositivos de almacenamiento de información dependen fundamentalmente de componentes electrónicos y magnéticos sofisticados [61]. Los requisitos extremadamente estrictos en la producción industrial y la necesidad permanente de mejora de los materiales exigen, por tanto, una extensa metodología de caracterización de las propiedades eléctricas. Para un proceso industrial, sin embargo, es de suma importancia determinar solo aquellos parámetros que son de relevancia directa para la aplicación, mientras que en la investigación, los parámetros más fundamentales son de interés para obtener una visión más íntima de los mecanismos subyacentes.

En muchas de las aplicaciones, los materiales eléctricamente conductores se utilizan en forma de película fina, en primer lugar para ahorrar costes, pero también para optimizar otras propiedades, por ejemplo, la transmitancia óptica, como en el caso de los revestimientos conductores transparentes. Las dimensiones típicas del área de los recubrimientos o estructuras pueden variar desde unos pocos nanómetros, en componentes electrónicos, hasta varios metros cuadrados, por ejemplo, en

recubrimientos conductores transparentes para pantallas o acristalamientos arquitectónicos [62], [63].

En general, los recubrimientos se caracterizan por ser una estructura porosa y, a menudo, granular, lo cual afecta fuertemente a las características eléctricas y limita el rendimiento de los materiales. Por lo tanto, es necesario un conocimiento y una comprensión detalla de los mecanismos eléctricos subyacentes, basados en una metodología de caracterización elaborada, no solo para parámetros eléctricos como la resistividad, la densidad del portador de carga y la movilidad, sino también para la morfología y la microestructura.

En esta sección, se hará una breve introducción a la terminología utilizada por las técnicas básicas para la caracterización eléctrica de películas delgadas.

1) Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de un material se refiere al fenómeno de transporte de carga, ya sea de electrones o huecos, que se produce en presencia de un campo eléctrico **E**. La densidad de corriente ***j*** se describe mediante la ley de Ohm de acuerdo con:

$$J = \sigma . E \tag{1}$$

Donde **σ** es la conductividad eléctrica del material, expresada en $(\Omega.cm)^{-1}$ o $(S.cm^{-1})$. La conductividad y su valor recíproco, la resistividad eléctrica **ρ** (en Ω.cm), son propiedades del material y pueden describirse para una conducción puramente electrónica de acuerdo con:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e.\mu.n \tag{2}$$

Donde *e* es la carga eléctrica elemental, μ es la movilidad de los portadores de carga (en $cm^2/V.s$) y *n* es la densidad de portadores de carga (en cm^3). La μ está relacionada con la masa efectiva de los portadores de carga m^* y su tiempo de relajación τ, que explica las colisiones de electrones, mediante la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{e.\tau}{m^*} \tag{3}$$

Diversos mecanismos de dispersión, con diferentes dependencias térmicas, afectan a μ en los materiales y como consecuencia, restringen su conductividad eléctrica. Los principales son la dispersión térmica (fonón), la dispersión de defectos, la dispersión de impurezas (ionizadas, neutras) y la dispersión de límite de grano [61], [64]. A medida que la muestra se torna más delgada, la dispersión superficial se vuelve más influyente, especialmente si el espesor es similar al camino libre medio de los portadores de carga. La resistencia medida se obtiene como la suma de las resistencias correspondientes de los diferentes mecanismos de dispersión según la ley de Matthiessen [65].

En la práctica, una de las propiedades eléctricas fundamentales más comúnmente medidas de una muestra es su resistencia eléctrica ***R***, la cual depende de las características eléctricas del material, denotado por su resistividad $\boldsymbol{\rho}$, y las características geometrías de la muestra. Para una muestra con forma de paralelepípedo de espesor ***d***, ancho ***w*** y largo ***l***, la resistencia eléctrica ***R*** (en Ω) se define como:

$$R = \rho \frac{l}{d.w} \tag{4}$$

Dado que, en el caso de películas delgadas conductoras el espesor es muy pequeño en comparación con las dimensiones laterales, es común relacionar la resistencia a una pieza cuadrada de muestra, de manera que ***l*** = *w* y la ecuación 4 se convierte en:

$$R = R_{sq} = \frac{\rho}{d} \tag{5}$$

La cantidad R_{sq} se denomina *sheet resistance* o resistencia de lámina (también denominada R/sq o R/□; se lee “ohmios por cuadrado”). Es la resistencia de una pieza cuadrada de muestra, y su valor es independiente del tamaño real del cuadrado. De hecho, esto solo es válido para muestras que son significativamente más anchas que el camino libre medio de los portadores de carga, ya que, de lo contrario, la dispersión de la superficie afectará también a la resistividad de la película. Para muchas aplicaciones, la resistencia de lámina es más importante que la resistividad del material ***ρ***, ya que es una cantidad característica de la muestra que explica las faltas de homogeneidad en el espesor de la muestra y en las propiedades eléctricas.

2) Técnica de las 4 Puntas

La resistencia de una muestra generalmente se puede determinar simplemente midiendo la caída de voltaje usando la técnica tradicional de sonda de dos puntas usando un multímetro digital, pero los resultados a menudo son difíciles de interpretar. Debido a las resistencias parásitas, principalmente de los electrodos y de los contactos de barrera Schottky [66], la resistencia obtenida es generalmente demasiado alta y depende mucho del material y la geometría de la muestra. En la práctica, no se recomiendan tales mediciones. La técnica de sonda de dos puntas, sin embargo, puede ser un medio práctico para una primera y rápida evaluación de la resistencia de la muestra utilizando factores de corrección experimentales que dependen del material y la geometría de la muestra.

En cambio, la técnica más utilizada para medir la resistencia es la de sonda de cuatro puntas, el cual es un método de caracterización estándar en la industria de semiconductores tanto para materiales volumétricos como para películas delgadas [67]. Esta técnica universal utiliza cuatro electrodos colineales y separados que permite una medición de voltaje casi sin corriente, pasando una corriente a través de dos de los electrodos, mientras que la caída de voltaje se mide a través de los otros dos electrodos. De esta forma, las resistencias parásitas como la resistencia de la sonda y la resistencia de contacto pueden eliminarse en gran medida en las dos sondas de tensión, ya que las corrientes de paso son insignificantes. Aunque en principio esta medición se puede realizar con cualquier disposición geométrica de las cuatro sondas, se utiliza principalmente una geometría colineal (en línea), equidistante, para un tratamiento práctico y matemático más sencillo, como se mostrará a continuación.

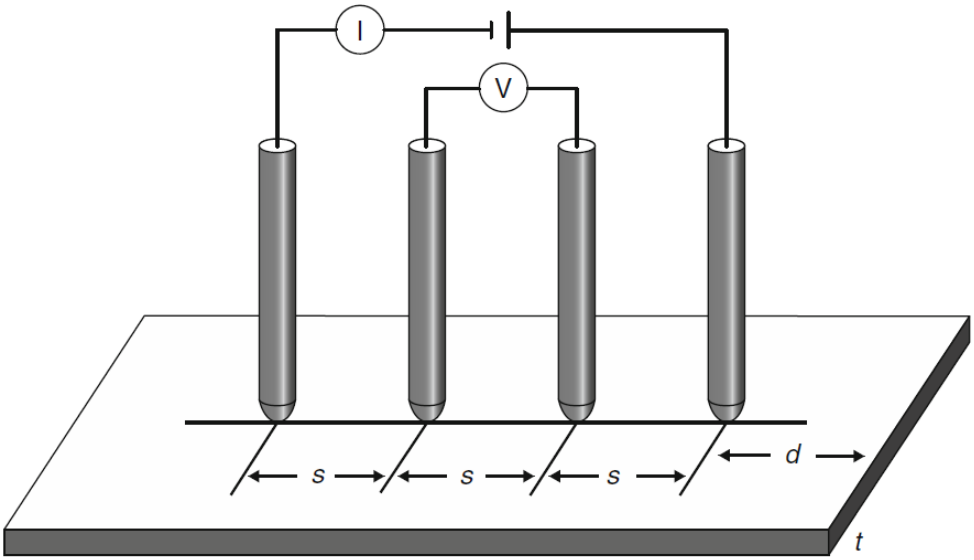


FIGURA IV. Representación esquemática de la medición de la resistencia eléctrica de una película delgada con el método de cuatro puntas.

En la disposición colineal, la corriente pasa a través de los dos electrodos externos y los dos electrodos internos se usan para medir la caída de voltaje bajo una corriente despreciable (Figura IV).

Un tratamiento teórico de la técnica de la sonda de cuatro puntas se basa en la consideración del potencial alrededor de los puntos de contacto y las rutas de corriente resultantes. Para una muestra semi-infinita y contactos de punto pequeño infinitesimales, se puede demostrar [67] que la resistividad del material resulta como:

$$\rho = \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} - \frac{1}{(s_2 + s_3)} - \frac{1}{(s_1 + s_2)} + \frac{1}{s_3}} . \frac{V}{I} \qquad (6)$$

Donde s_1, s_2 y s_3 indican los espacios entre las cuatro sondas. En el caso de sondas equidistantes, como se indica en la Figura IV, con $s_1 = s_2 = s_3 = s$, la ecuación 2.6 se reduce a:

$$\rho = 2\pi s . \frac{V}{I} \qquad (7)$$

Sin embargo, la mayoría de las muestras reales no satisfacen la condición previa de dimensiones semi-infinitas, lo que en consecuencia da como resultado una limitación de las rutas de corriente ideales por los límites de la muestra. Por lo tanto, es preciso introducir un factor de corrección geométrica ***F*** para la mayoría de las muestras prácticas, para obtener la resistividad real a partir de las lecturas de tensión y corriente medidas, de acuerdo con:

$$\rho = 2\pi s F . \frac{V}{I} \qquad (8)$$

Este factor geométrico tiene en cuenta cualquier desviación de la geometría semi-infinita, el cual puede describirse como un producto de factores de corrección independientes.

$$F = F_1 . F_2 . F_3 \qquad (9)$$

Con F_1 factor de corrección debido al grosor de la muestra, F_2 factor de corrección por las dimensiones laterales y F_3 para la colocación relativa de las sondas en la muestra.

3) Técnica van der Pauw

Un enfoque más universal para la determinación de la resistencia eléctrica de muestras de películas delgadas ha sido descrito por van der Pauw y Ramadan et al. [67]. La idea fundamental de esta técnica es que, para muestras planas de forma arbitraria, la resistencia se puede medir sin conocer el camino exacto de la corriente, por lo que no es necesario considerar factores de corrección adicionales si la muestra cumple con los siguientes requisitos:

1. Los puntos de contacto deben estar en el borde.
2. Los puntos de contacto deben ser pequeños en comparación con las dimensiones de la muestra.
3. La muestra debe ser de espesor uniforme.
4. La muestra debe tener una superficie uniforme, es decir, sin agujeros aislados u otros defectos no conductores.

La resistencia de lámina $\mathbf{R_{sq}}$ se puede obtener a partir de la determinación de dos resistencias eléctricas como se muestra en la Figura V, con cuatro cables alternativamente conectados en el perímetro de la muestra. Van der Pauw demostró que las resistencias $\mathbf{R_A}$ y $\mathbf{R_B}$ están correlacionadas con $\mathbf{R_{sq}}$ por la ecuación de van der Pauw de la siguiente manera:

$$\exp\left(-\pi\frac{R_A}{R_{sq}}\right)+\exp\left(-\pi\frac{R_B}{R_{sq}}\right)=1 \qquad (10)$$

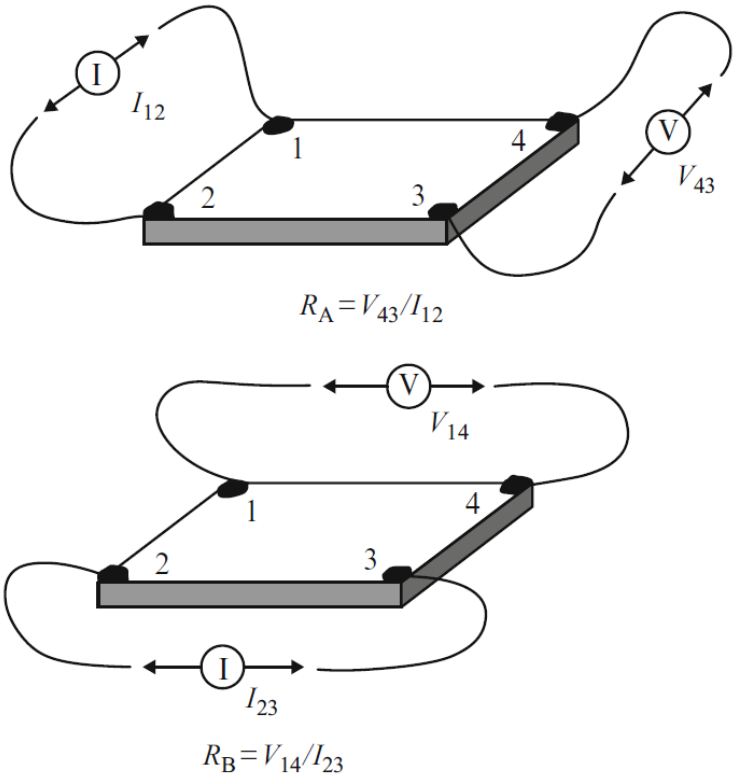


FIGURA V. Esquema de la medición de la resistencia de lámina de un recubrimiento mediante la técnica de van der Pauw [67].

Las resistencias $\mathbf{R_A}$ y $\mathbf{R_B}$ se definen como $R_A = R_{12,43} = V_{43}/I_{12}$, con $V_{43} = V_4 – V_3$ y $\mathbf{R_B} = R_{23,14} = V_{14}/I_{23}$, con $V_{14} = V_1 – V_4$, es decir, la corriente en cada caso es la que circula entre dos contactos contiguos, mientras que entre los dos contactos opuestos se mide el voltaje. Entre las dos medidas, los contactos se intercambian por rotación a la siguiente posición. Para una solución numérica más simple, la ecuación 10 se reescribe en la forma:

$$R_{sq} = \frac{\pi}{ln\ 2}\left(\frac{R_A + R_B}{2}\right).f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \qquad (11)$$

Donde la función de van der Puw ***f*** satisface la relación siguiente:

$$\frac{R_A + R_B}{R_A + R_B} = \frac{f}{\ln 2}\operatorname{arccosh}\left(\frac{\exp\left(\ln 2/f\right)}{2}\right) \qquad (12)$$

Para una muestra cuadrada, con contactos ubicados simétricamente, las dos resistencias R_A y R_B son iguales y el factor ***f*** se convierte en uno. Por lo que, la ecuación 12 se reduce a:

$$R = \frac{\pi}{\ln 2}.\frac{V_{12}}{I_{43}} = 4.532.\frac{V_{12}}{I_{43}} \qquad (13)$$

Que es equivalente a la ecuación 7 obtenida para el método de sonda de cuatro puntas, lo cual muestra la estrecha relación entre los dos métodos. Conociendo el espesor ***t*** de la muestra, la resistividad se puede determinar de usando la ecuación 5.

Se puede obtener una medida aún más precisa midiendo todas las combinaciones posibles de contactos adyacentes (cuatro combinaciones) y cambiando también la polaridad de los contactos. Como en cada caso, dos de las ocho resistencias obtenidas deben ser iguales; esto proporciona datos importantes sobre la consistencia y la calidad de las mediciones. R_A y R_B se calculan como un promedio de las respectivas resistencias de los pares de contactos opuestos, como $R_A = (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})/4$ y $R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,32} + R_{41,23})/4$, respectivamente. En la mayoría de los sistemas comerciales, este complejo procedimiento de medición se controla y evalúa automáticamente.

La parte más crítica en la medición de van der Pauw es la preparación de la muestra, que generalmente es destructiva para la muestra y también requiere mucho tiempo en comparación con la técnica de sonda de cuatro puntos. Las muestras de forma cuadrada son las más prácticas, especialmente para revestimientos de vidrio y cerámica, ya que deben cortarse de las muestras normalmente más grandes para cumplir con el requisito de un espesor homogéneo y una superficie libre de defectos. Los tamaños de muestra típicos son del orden de 10 x10 mm^2.

Los cuatro hilos están unidos perimetralmente a los bordes del cuadrado (o de cualquier otra forma) mediante contactos óhmicos que deben ser lo más pequeños posible. Ventajosamente, esto se puede lograr con un pegamento conductor como, por ejemplo, un epoxi con carga de plata, que se puede curar a temperaturas inferiores a 150 °C, o con una soldadura de bajo punto de fusión (por ejemplo, aleaciones de indio). Alternativamente, los contactos óhmicos también se pueden depositar por pulverización o evaporación a través de una máscara. La resistencia de los contactos, sin embargo, debe ser baja en comparación con la de la película, por lo que, principalmente para películas altamente conductoras ($\rho < 10^{-3}$ Ω cm), se prefieren soldaduras metálicas, como epoxi conductor. La fuerza de la técnica de van der Pauw radica en su alta precisión, inclusive para materiales con una alta resistividad de hasta 10^{7} Ω cm y en el hecho de que no es necesario aplicar factores de corrección adicionales para obtener la resistencia o resistividad del material, que de lo contrario puede ser un problema para muestras no ideales. Otra ventaja de esta técnica es la posibilidad de utilizar la misma configuración de muestra para mediciones dependientes de la temperatura y para mediciones de efecto Hall que se describirá en la siguiente sección.

4) Técnica de Efecto Hall

La técnica de efecto Hall es uno de los métodos de determinación de las propiedades eléctricas de materiales semiconductores más importantes, tanto en la industria como en la investigación. Su importancia se basa en la posibilidad de determinar la resistividad, la densidad, la movilidad de los portadores de carga y, además, el tipo de portadores de carga (electrones o huecos) con un procedimiento relativamente sencillo y rápido. El conocimiento de estos parámetros fundamentales es clave para un mejor entendimiento de las propiedades eléctricas de un material y es un componente esencial del control de calidad en la producción de semiconductores [67].

El efecto Hall describe un fenómeno galvanomagnético que se observa cuando un conductor en forma de barra con una corriente I se coloca en un campo magnético de intensidad B, como se indica en la Figura VI. Los portadores de carga que se mueven perpendicularmente al campo magnético se desvían debido a la fuerza de Lorentz que actúa perpendicularmente tanto al campo magnético como a la corriente en el plano del conductor. Esto da como resultado un potencial transversal $\mathbf{V_H}$, conocido como voltaje de Hall, que se puede medir en los dos lados opuestos del conductor.

El voltaje Hall medido $\mathbf{V_H}$ es una función de la corriente **I**, la inducción magnética **B** y el espesor de la muestra, de acuerdo con:

$$|\boldsymbol{V_H}| = \boldsymbol{R_H}\frac{\boldsymbol{B}.\boldsymbol{I}}{\boldsymbol{t}} \tag{14}$$

Donde R_H se conoce como el coeficiente de Hall, que puede ser positivo o negativo dependiendo de si el tipo de portadores de carga predominantes son huecos o electrones respectivamente. El coeficiente de Hall R_H es la cantidad fundamental de la medida del efecto Hall, ya que está relacionado con la densidad del portador de carga n por:

$$\boldsymbol{R_H} = -\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{n}.\boldsymbol{e}} \tag{15}$$

Donde *e* denota la carga electrónica elemental. Si además se conoce la resistividad *ρ* de la muestra a partir de una medición separada, la movilidad de Hall *μ* se puede calcular a partir de *n* de acuerdo con la ecuación 2 como:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{|\boldsymbol{R_H}|}{\boldsymbol{\rho}} \tag{16}$$

Alternativamente, también es posible extraer primero la movilidad Hall ***μ*** de una combinación de las ecuaciones 14 y 16, y luego calcule ***n*** a partir de la ecuación 15. En ambos casos, es importante señalar que, debido a esta conectividad mutua de ***n*** y ***μ***, cualquier error experimental en la determinación de un parámetro también afectará el cálculo del otro parámetro.

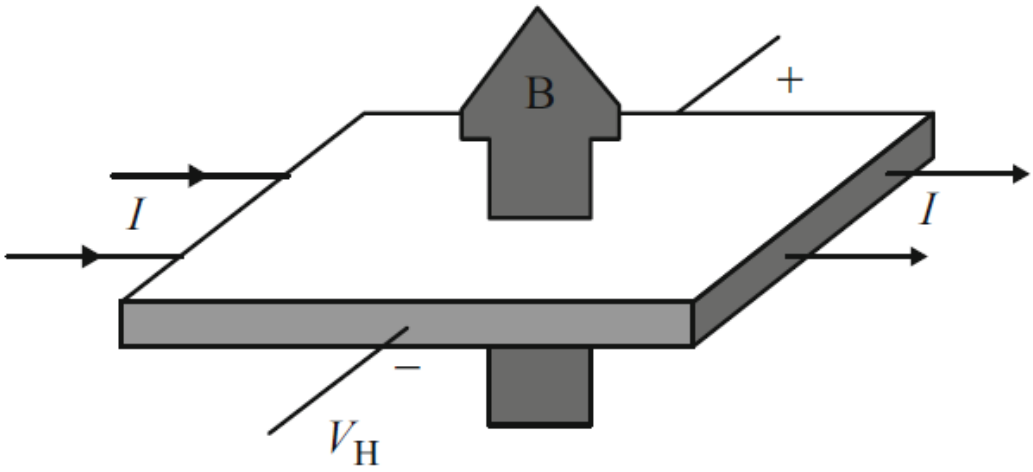


FIGURA VI. Principio del efecto Hall.

Las mediciones del efecto Hall se efectúan en la conveniente geometría de van der Pauw, que ya se analizó anteriormente en este capítulo como una técnica de medición para la resistividad de películas delgadas. Dado que para una caracterización completa de la muestra también se requiere conocer la resistividad **ρ**, se puede usar la misma geometría y, de hecho, la misma muestra, sin modificar los contactos eléctricos, tanto para la resistividad como para una medición posterior del efecto Hall. La configuración de la muestra y contactos para una medición de efecto Hall de un recubrimiento en la geometría de van der Pauw se muestra en la Figura VII.

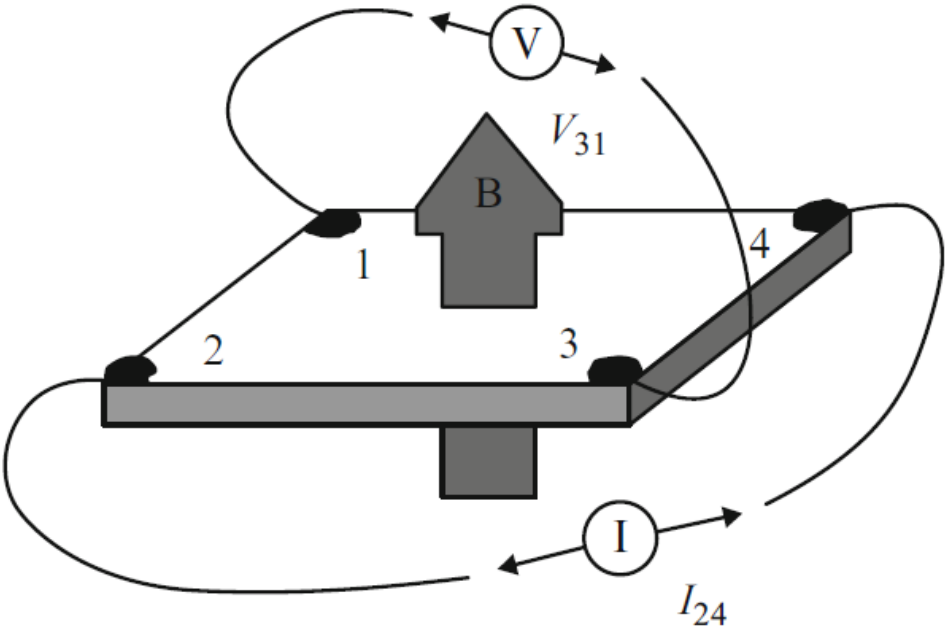


FIGURA VII. Representación esquemática para la medición de Hall de un revestimiento conductor en la geometría de van der Pauw.

De igual manera a la determinación de la resistividad, la forma de muestra más práctica para la medición del efecto Hall es un cuadrado, con los contactos óhmicos colocados en los bordes exteriores. Pero, especialmente para la medición del efecto Hall, es importante usar contactos muy pequeños para mantener el área de los contactos pequeña en relación con la superficie de la película. Como el voltaje de Hall es relativamente pequeño, también es importante evitar los efectos termoeléctricos usando el mismo material para todos los contactos y manteniendo constante la temperatura durante las mediciones dentro de ± 0,1 K. Por razones similares, las mediciones se realizan preferiblemente en oscuridad para evitar los efectos inducidos por la luz.

En principio, el coeficiente de Hall se puede determinar a partir de solo dos mediciones de voltaje, con y sin el campo magnético activado, pasando la corriente a través de contactos opuestos en diagonal (I_{24}), mientras que la tensión se mide transversalmente entre los otros dos contactos (V_{31}), como se indica en la Figura VII.

Sin embargo, para eliminar las influencias de la geometría de la muestra y de los contactos, se recomienda intercambiar la configuración en la Figura VII para realizar una segunda medición de modo que los dos contactos de corriente iniciales se utilicen ahora para la medida de voltaje (V_{42}). Se puede obtener una mejora adicional de la precisión de la medición invirtiendo la orientación del campo magnético (+B/–B), ya que esto ayuda a eliminar los voltajes de compensación en el sistema. De forma análoga a la medida de resistividad, se puede realizar 04 medidas del voltaje, lo que permite un control de calidad de los contactos y de la geometría, ya que en cada caso dos de ellos deben ser iguales. En combinación con la inversión del campo magnético, deben determinarse ocho voltajes en total a corriente constante. Se calculan entonces cuatro tensiones características, según $V_C = V_{24/+B} – V_{24/–B}$, $V_D = V_{42/+B} – V_{42/–B}$, $V_E = V_{13/+B} – V_{13/–B}$ y $V_F = V_{31/+B} – V_{31/–B}$. A partir de estos voltajes, la densidad de portadores de carga ***n*** se obtiene de las ecuaciones 14 y 16, utilizando la suma ($V_C + V_D + V_E + V_F$) como la tensión Hall V_H. El tipo de portadores de carga se determina del signo de ***n*** o de la suma ($V_C + V_D + V_E + V_F$), un signo negativo de estos parámetros indica una conductividad de tipo ***n*** (electrones) mientras un signo positivo indica una conducción de tipo p (hueco). Finalmente, la movilidad de Hall se puede calcular a partir de las ecuaciones 14, 15 y 16 con la resistividad ρ de la muestra.

C. Celdas solares sensibilizadas por colorantes - DSSC

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC por sus siglas en inglés de *dye sensitized solar cell*) son una tecnología fotovoltaica de tercera generación. Estas DSSC no dependen de las uniones p-n para absorber luz, a diferencia de las celdas solares de primera y segunda generación, estos nuevos tipos de celdas basa su funcionamiento en la fotosensibilización producida por colorantes adsorbidos sobre la superficie de semiconductores mesoporosos de óxido metálico de banda prohibida ancha. Esta sensibilización se produce por la absorción por parte del colorante de parte

de la radiación en el rango visible del espectro electromagnético. Las DSSC ofrecen la posibilidad de un coste de fabricación muy bajo en comparación con las células solares tradicionales de unión p-n basadas en silicio, que requieren de grandes obleas de silicio de alta pureza y cristalinidad que son costosas y en su fabricación se necesita una alta cantidad de energía. Otros beneficios de las DSSC incluyen su atractivo estético debido a su transparencia y color, fácil integración y la relativa facilidad de los procesos de fabricación de las DSSC [68].

1) Principio de operación de DSSC

Las DSSC se diferencian de otros tipos de celdas solares en su estructura básica y los procesos físicos que subyacen a su funcionamiento. La configuración habitual de una DSSC combina una fase sólida y una líquida. La electricidad se genera en el fotoánodo o fotoelectrodo, que es una película mesoporosa, típicamente de TiO_2 o ZnO, sensibilizada con una monocapa de tinte o colorante absorbente de luz visible y rodeada por un electrolito redox. El conjunto de película mesoporosa, colorante y electrolito se sitúan entre dos sustratos conductores que también funcionan como colectores de corriente. El contraelectrodo, sustrato opuesto a la película de TiO_2 o ZnO, está recubierto con un material capaz de catalizar la reacción redox en el electrolito. Por lo tanto, el DSSC se parece más a una celda electroquímica que a una celda solar de unión p-n convencional.

En todos los diseños de celda, al menos uno de los electrodos debe estar hecho de un material conductor transparente (TCO), tal como óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o el óxido de indio dopado con estaño (ITO), el cual permite la transmisión de luz a las moléculas de colorante. Los materiales elegidos para el otro electrodo (Contraelectrodo) pueden variar según el diseño de la celda y se pueden elegir para que transmitan luz o reflejen la luz hacia el tinte con el fin de incrementar la absorción de la luz. En el diseño de celda comúnmente utilizado, desarrollado por Gratzel en 1991 y que

abrió el campo de investigación en DSSC [3], un colorante complejo de rutenio es adsorbido por un semiconductor de alta área superficial que consiste en una película mesoporosa de nanopartículas de TiO_2. El electrolito líquido contiene un mediador rédox, el par redox yoduro (I^-)- triyoduro (I_3^-), que se regenera en el contraelectrodo recubierto de platino. En una película mesoporosa, los fotones entrantes pueden capturarse eficientemente, aunque la superficie esté cubierta únicamente por una monocapa de tinte. Esto se debe a que la estructura mesoporosa puede tener mil veces más área superficial para la adsorción de tinte que un electrodo plano de la misma área geométrica.

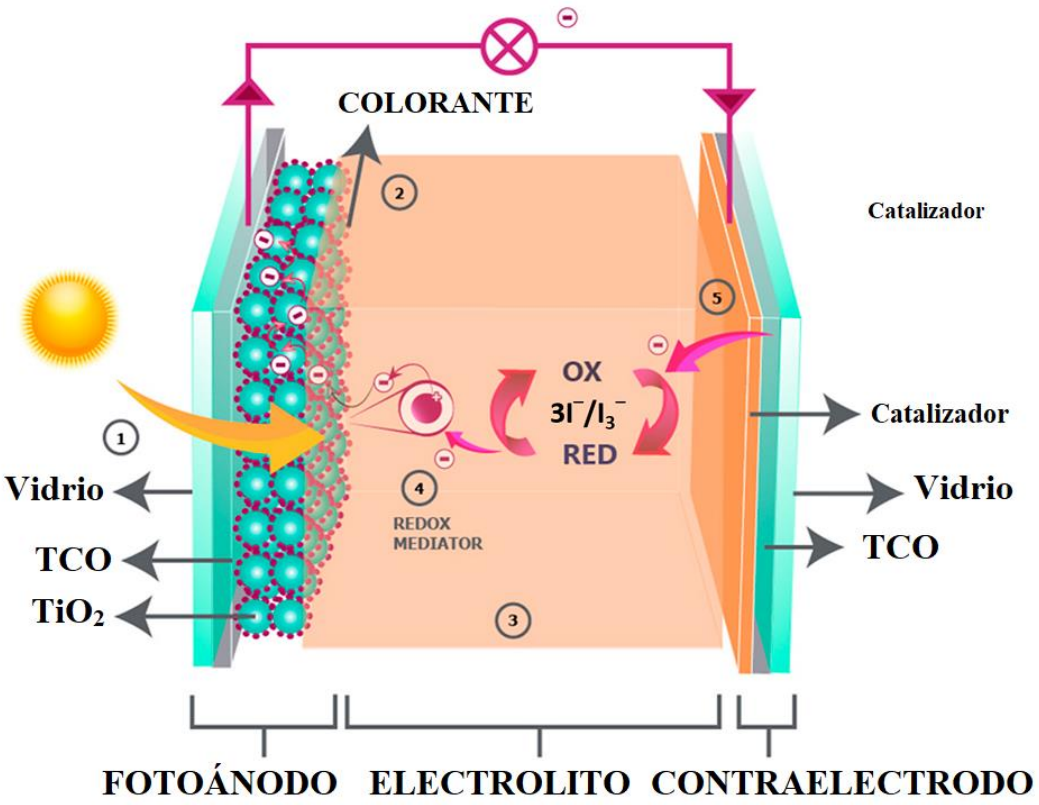


FIGURA VIII. Esquema de una DSSC [3].

Las DSSC son dispositivos fotoelectroquímicos en los que se ejecutan varios procesos de transferencia de electrones en paralelo y en competencia. En una DSSC, la absorción de luz y la generación de carga son procesos que se llevan a cabo de forma separada. El papel de las moléculas del tinte es el mismo que el de la clorofila en las hojas: deben absorber la luz solar incidente e inducir una reacción de transferencia de

electrones. Un esquema de los principios básicos de funcionamiento de una DSSC se muestra en la Figura IX.

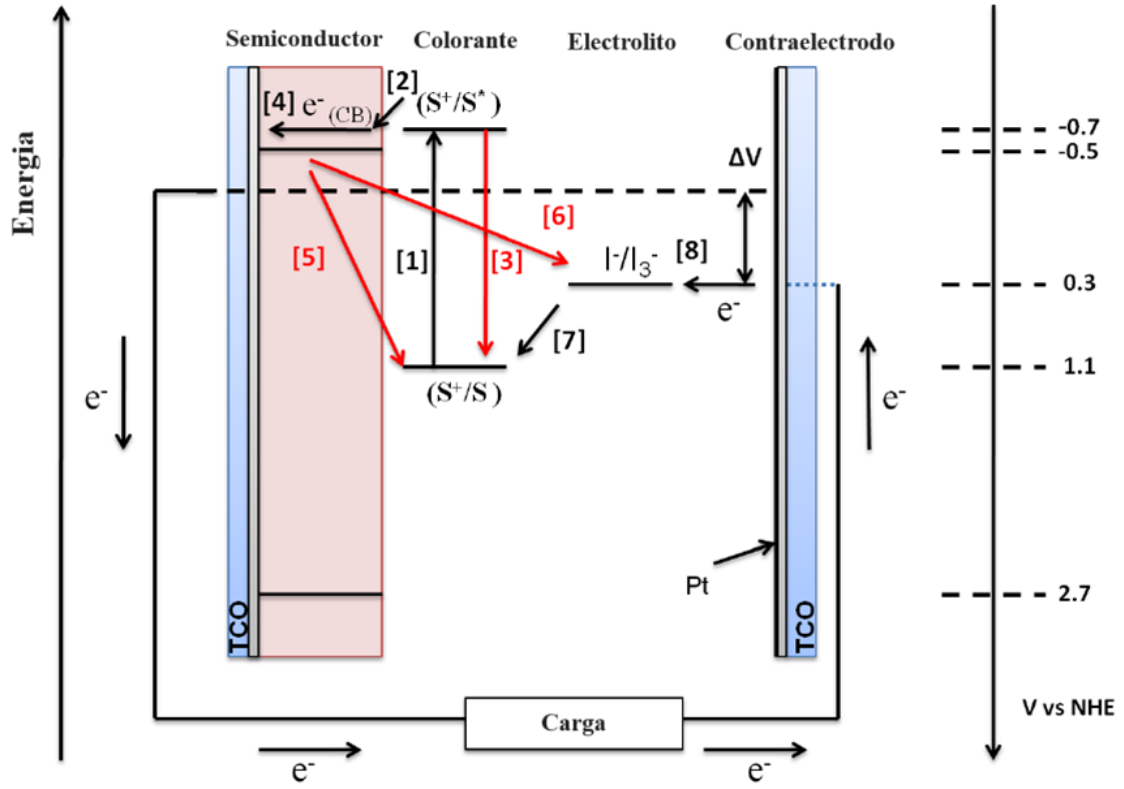


FIGURA IX. Esquema de los principios básicos de funcionamiento de una DSSC.

La secuencia operativa de una DSSC, comienza con la absorción de fotones que ingresan a través del fotoánodo transparente y excitan a los electrones del tinte desde un estado de baja energía denominado el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés de *highest occupied molecular orbital*) a un estado de mayor energía, es decir, el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés de *lowest unoccupied molecular orbital*) de la molécula (ecuación (17) y ruta [1] en la Figura IX). El electrón excitado de la molécula de tinte se inyecta en la película mesoporosa de TiO_2, dejando la molécula de tinte en un estado oxidado en la interfaz TiO_2/tinte (ecuación (18) y ruta [2] en la Figura IX). Luego, el tinte se regenera recibiendo un electrón del ion yoduro del par redox del electrolito líquido, que se oxida en un ion triyoduro y luego se propaga hacia el contraelectrodo (CE) de la DSSC (ecuación (19) y

ruta [7] en la Figura IX). Finalmente, el ion triyoduro se regenera en el CE al recibir el electrón de retorno de la carga externa a través de la capa de catalizador (típicamente platino, Pt) (ecuación (20) y ruta [8] en la Figura IX), para completar el ciclo. Además de la secuencia mencionada anteriormente, se producen otras dos reacciones. Éstas se conocen como reacciones de recombinación. La primera reacción corresponde a la recombinación de aquellos electrones que fueron excitados al LUMO e inyectados en la capa mesoporosa de TiO_2, de retorno al tinte oxidado (ecuación (21) y ruta [3] en la Figura IX). La segunda reacción corresponde a la recombinación de los mismos electrones inyectados en la capa de TiO_2 con el ion triyoduro oxidado del electrolito, lo que lo reduce a su forma de ion yoduro original (ecuación (12) y ruta [5] en la Figura IX). Ambas reacciones de recombinación ocurren a un ritmo mucho más lento que las reacciones directas y, en consecuencia, las DSSC funcionan como dispositivos fotovoltaicos relativamente eficientes.

EXCITACIÓN DEL COLORANTE

$$\boldsymbol{S[TiO_2] + hv \xrightarrow{\square} S^*[TiO_2]} \tag{17}$$

INYECCIÓN DEL ELECTRÓN

$$\boldsymbol{S^*[TiO_2] \xrightarrow{\square} S^+[TiO_2] + e^-[TiO_2]} \tag{18}$$

REGENERACIÓN DEL COLORANTE/OXIDACIÓN DE MEDIADORES

$$\boldsymbol{S^+[TiO_2] + Red \xrightarrow{\square} S^{\square}[TiO_2] + Ox} \tag{19}$$

REGENERACIÓN DEL MEDIADOR

$$\boldsymbol{Ox + e^-[CE] \xrightarrow{\square} Red + CE} \tag{20}$$

RECOMBINACIÓN DE COLORANTE

$$\boldsymbol{e^+[TiO_2] + S^+[TiO_2] \xrightarrow{\square} S^{\square}[TiO_2]} \tag{21}$$

RECOMBINACIÓN DEBIDA AL Ox

$$e^{-}[TiO_2] + Ox \rightarrow Red \quad (22)$$

2) Componentes de una DSSC

En las siguientes secciones se detallan los componentes principales de una DSSC

a) El substrato

Los electrodos de un DSSC estándar se preparan sobre substratos de vidrio recubiertos de óxido conductor transparente (TCO), entre los cuales se ensambla la celda. El revestimiento conductor del sustrato funciona como un colector de corriente y el propio material del sustrato actúa como estructura de soporte para la celda y como capa selladora entre la celda y el medio ambiente. Los requisitos para un buen sustrato de DSSC son una resistencia de lámina baja, independiente de la temperatura, una alta transparencia y la capacidad de evitar que impurezas como agua y oxígeno entren en la celda. Los TCO más utilizados son los óxidos de estaño dopados con flúor e indio, cuyas resistencias de lámina rondan los 10 Ω/sq. Mientras que el vidrio es obviamente una barrera eficaz contra la penetración de agua y oxígeno en la celda. Sus principales desventajas son su fragilidad, rigidez, gran peso y alto precio.

b) Oxido Semiconductor Fotoánodo

El óxido semiconductor actúa como soporte de las moléculas del tinte sensibilizador y además como medio de transporte de los electrones en una DSSC. Como se mencionó anteriormente, la estructura mesoporosa de las películas es de suma importancia para una alta carga de tinte en el semiconductor. El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido, con diferencia, el material del fotoánodo más utilizado. El TiO_2 es un material cuya idoneidad para DSSC ha sido ampliamente demostrada en números

trabajos de investigación. También se han explorado muchos otros semiconductores de óxido de banda prohibida como posibles conductores de electrones en DSSC [69]. Sin embargo, hasta ahora ningún otro material ha alcanzado eficiencias comparables a las del dióxido de titanio. Sin embargo, algunos semiconductores presentan características especiales que los convierten en candidatos muy atractivos como alternativas al dióxido de titanio como es el caso del ZnO [68].

c) El colorante

Los óxidos semiconductores utilizados en las DSSC son materiales de banda prohibida ancha que no absorben en el rango visible de la radiación solar. La función de aprovechar la luz solar la llevan a cabo las moléculas sensibilizadoras adheridas a su superficie. El espectro de absorción del colorante óptimo para DSSC debe cubrir toda la región visible e inclusive parte del infrarrojo cercano (lo ideal es alcanzar un umbral de 920 nm). Además, el colorante debe tener grupos de anclaje adecuados, que unan firmemente la molécula al óxido semiconductor [6].

Tras la absorción de luz, las moléculas del tinte pasan a su estado excitado (reacción 17). Desde su estado excitado, una molécula de tinte puede volver a su estado fundamental (reacción 21) o puede inyectar un electrón a la banda de conducción (BC) del fotoánodo (reacción 18). Para comprender el mecanismo de separación de cargas en las DSSC, se debe comparar la escala de tiempo de los procesos [18] y [21]. El requisito clave en este paso es que la tasa de inyección debe ser al menos 100 veces más rápida que la relajación del tinte desde su estado excitado. La cinética depende de varios factores, que están determinados principalmente por el tipo de colorante y el semiconductor. En el caso de una celda estándar con colorante complejos de rutenio, se cree que la relajación del sensibilizador se produce a una velocidad que es varios órdenes de magnitud más lenta (~10^{-8} s) que la inyección directa (~10^{-13} s). Además, no

se requiere la presencia de un campo electrostático local porque la separación de cargas se logra gracias a la gran asimetría cinética entre la transferencia directa de electrones y la relajación inversa [69].

Un factor determinante en la dinámica de inyección en una DSSC es la diferencia de energía entre la banda de conducción del semiconductor y el estado excitado del sensibilizador y para una sensibilización exitosa, el nivel de colorante LUMO debe poseer una mayor energía que la banda de conducción del fotoánodo. Se cree que la fuerza impulsora necesaria para un rápido desplazamiento de carga vectorial es pequeña (alrededor de 0,1 eV) para los colorantes complejos de rutenio. Generalmente, se acepta que la inyección de electrones es muy rápida y, al menos para los colorantes a base de rutenio y fotoánodo dióxido de titanio, la inyección no se considera un factor limitante en el rendimiento de la DSSC [69].

Los colorantes más ampliamente utilizados en DSSC como sensibilizadores son los colorantes complejos de rutenio. Estos colorantes muestran una alta absorción en el rango visible y un estado excitado de larga duración (20-60 ns) [6].

d) El electrolito

Un componente clave en una DSSC es el electrolito, el cual cumple diferentes funciones en el dispositivo. Los componentes principales de un electrolito típico son el disolvente y el par redox. Además, el electrolito suele contener algunos aditivos. Se ha demostrado que estos suplementos mejoran la función de la celda, aunque no son esenciales para su funcionamiento. El electrolito más utilizado y al mismo tiempo el de mayor éxito hasta el momento está conformado por el par redox I^-/I_3^- en un disolvente orgánico. Luego de la inyección fotoinducida de electrones del colorante en la BC del fotoánodo, el colorante queda en su estado oxidado y debe ser reducido por un donante

de electrones en el electrolito. La regeneración del colorante a su estado fundamental debe ser más veloz que la recombinación con electrones de la BC. La concentración de iones yoduro en la DSSC suele ser muy alta (>10^{20} cm^{-3} /0,5 M) y la regeneración del colorante por los sensibilizadores de complejo de rutenio más comunes es una reacción muy rápida (~10^{-6} -10^{-9} s). La fuerza impulsora que hace posible la regeneración del colorante es la diferencia en el potencial de oxidación del colorante y del electrolito. El mecanismo detallado de la reacción de regeneración del tinte no se ha dilucidado completamente y numerosos factores parecen influir en su velocidad. Además del potencial de oxidación del tinte, se encontró que este parámetro depende en gran medida del tipo y concentración de cationes presentes en la solución electrolítica [68].

La fototensión de la celda depende en gran parte del par redox, que determina el potencial electroquímico en el contraelectrodo. El electrolito también afecta el potencial electroquímico en el óxido semiconductor ya que la recombinación de electrones con las especies oxidadas en el electrolito es el principal mecanismo de pérdida en la celda. De hecho, la principal cualidad del par yoduro/triyoduro es una cinética de recombinación con electrones en la BC mucho más lenta en comparación con otros pares redox.

Un proceso de difusión permite la transferencia del mediador redox hacia los electrodos. El triyoduro (I_3^-) debe viajar desde el fotoánodo hasta el contraelectrodo, donde se reduce a yoduro. Al mismo tiempo, el yoduro (I^-) reducido debe difundirse hacia la proximidad de las moléculas de tinte oxidadas. En los electrolitos generalmente se utiliza en un exceso significativo de I^- y su concentración es aproximadamente 10 veces mayor que la del triyoduro. Esta mayor concentración, así como su mayor coeficiente de difusión en comparación con el I_3^-, hace que la limitación actual se deba principalmente a la difusión de iones triyoduro. Otro factor importante en la difusión es la distancia entre los electrodos. Para superar los problemas asociados a la evaporación de los disolventes orgánicos, a menudo se sustituyen por líquidos iónicos. Los líquidos

iónicos tienen una viscosidad mucho mayor que los disolventes orgánicos, pero tienen una presión de vapor insignificante. Por tanto, no presentan problemas de evaporación.

e) Contraelectrodo

Después de la difusión a través del electrolito, se lleva a cabo el proceso de reducción del triyoduro a yoduro en el contraelectrodo. El contraelectrodo en una DSSC suele estar conformado por una capa fina de platino sobre un TCO. Se necesita un sobrepotencial para impulsar esta reacción a una cierta densidad de corriente. Esta densidad de corriente de intercambio para el sistema redox debería ser lo más alta posible para minimizar el sobrepotencial cinético. Se ha demostrado que el sobrepotencial en el contraelectrodo es pequeño, inferior a 20 mV, ya que la densidad de corriente de intercambio en un electrodo recubierto de platino es suficientemente alta, aproximadamente 10-100 mA cm^{-2}. Esto es indicativo de las excelentes propiedades catalíticas del platino. La velocidad de transferencia de electrones desde la BC del óxido a las especies oxidadas en el electrolito es mucho más lenta que desde el electrodo recubierto de platino, por lo tanto, las pérdidas de voltaje surgen principalmente de los efectos de la difusión [6].

En general, las DSSC son sistemas muy complejos. En una DSSC se llevan a cabo muchos procesos interconectados entre sí y la complejidad química del dispositivo dificulta el estudio por separado de los procesos individuales que afectan el funcionamiento de la DSSC. En efecto, estos procesos se deben estudiar en el dispositivo completo como un todo, dado que sus características se ven afectadas por el funcionamiento en si del dispositivo.

III. Desarrollo del trabajo de investigación

En este capítulo se proporciona una descripción del trabajo experimental y de las diversas técnicas utilizadas para estudiar los materiales sintetizados y dispositivos fabricados.

A. Procedimiento Experimental

A continuación se describirá de forma detallada el procedimiento experimental seguido para la síntesis de las nanovarillas de ZnO, caracterización eléctrica de las películas de nanovarillas de ZnO y la fabricación de las celdas solares sensibilizadas con colorante.

1) Síntesis de películas de nanovarillas de ZnO

Las películas de nanovarillas de ZnO se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito en detalle en uno de nuestros trabajos previos [47] el cual básicamente consta de 2 pasos mostrados esquemáticamente en la Figura X (a) y (b):

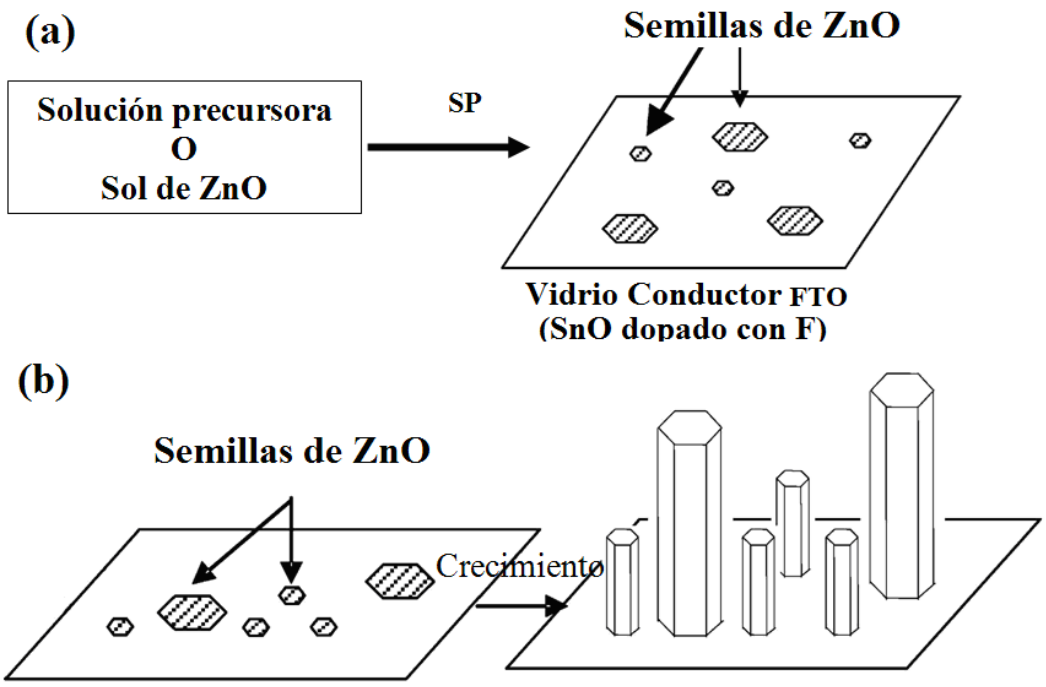


FIGURA X. (a) Generación de una capa semilla por rociado pirolítico y (b) Crecimiento de las nanovarillas de ZnO [47].

1. Generación de una capa semilla sobre FTO mediante la técnica de rociado pirolítico (SP) de una solución precursora.
2. Crecimiento de las nanovarillas a partir de la capa semilla en una solución sobresaturada, llamada solución de crecimiento.

a) Rociado Pirolítico

La técnica de rociado pirolítico (SP, por sus siglas en inglés de *spray pyrolysis*) es ampliamente empleada para depositar películas delgadas de diversos materiales, como metales, semiconductores y óxidos.

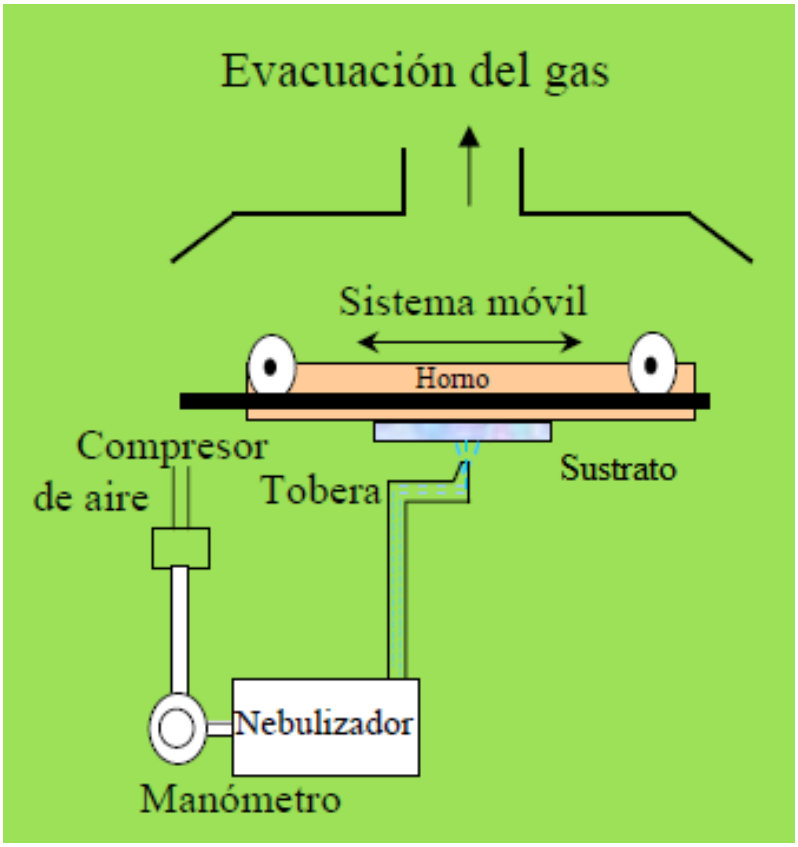


FIGURA XI**.** Esquema del sistema SP empleado [70]

En sus inicios, durante las décadas de 1950 y1960, el uso principal de la pirólisis por aspersión era depositar películas metálicas y semiconductoras, centrándose principalmente en comprender los principios fundamentales del método y crear

soluciones precursoras simples y condiciones de proceso para producir películas de alta calidad. Durante las décadas de 1990 y 2000, hubo un aumento significativo en el uso de esta técnica para depositar una amplia gama de materiales, como compuestos, aleaciones y estructuras multicapa, junto con el desarrollo de nuevas soluciones precursoras, como precursores organometálicos y precursores con múltiples especies metálicas, lo que permitió el crecimiento de estructuras complejas con un control preciso sobre la composición y la morfología lo que la convierte actualmente en una técnica predominante en la campo de la depósito de películas delgadas, con aplicaciones en células solares, electrónica y dispositivos biomédicos. La Figura XI muestra un esquema del equipo fabricado en nuestro laboratorio, descrito en detalle en [70], el cual fue usado para depositar las semillas de ZnO sobre FTO.

b) Reactivos y substrato utilizado

Para la generación de la capa de semillas y el posterior crecimiento de las películas de nanovarillas de ZnO se utilizaron los siguientes reactivos químicos: acetato de zinc [$Zn(CH_3COO).\ 6H_2O$], nitrato de zinc [$Zn(NO_3)_2.6H_2O$] ambos de Merck y hidróxido de sodio (NaOH) 98% pro-análisis de EKA. Como substrato para el depósito de la capa semilla se eligió el sustrato de vidrio FTO (Libbey Owens Ford glass, con una resistencia de lámina de 8 Ω/sq), las dimensiones de los vidrios fueron en todos los casos de 2,0x1,5 cm^2.

c) Preparación de las soluciones Precursoras

Las soluciones precursoras se prepararon siguiendo exactamente los mismos pasos indicados el trabajo realizado por J. Rodriguez et. al [50] y que se describen esquemáticamente en la Figura XII.

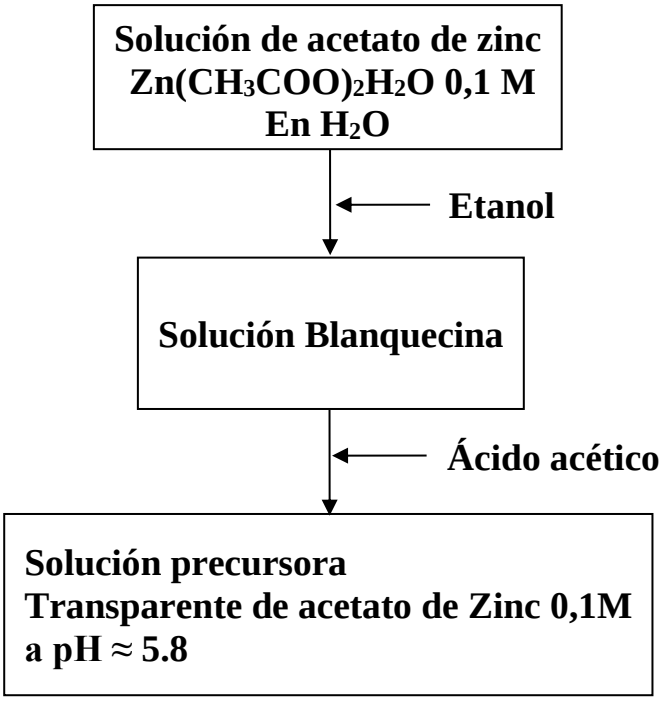


FIGURA XII. Esquema de la preparación de las soluciones precursoras [50].

En total se prepararon 10 soluciones precursoras las cuales se diferencian entre sí por las distintas razones molares etanol/agua (Γ) empleadas en su preparación las cuales varían en del rango de 0 a 0,92.

d) Solución de Crecimiento

La Figura XIII exhibe esquemáticamente la preparación de la solución de crecimiento y que esta descrito en detalle en unos de nuestros trabajos previamente publicados [47].

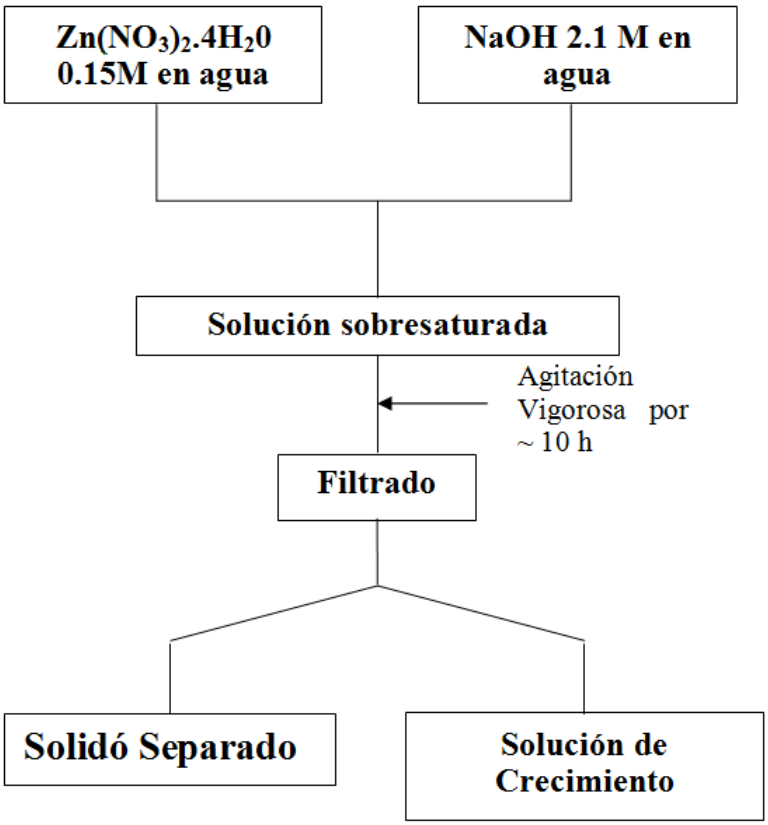


FIGURA XIII. Diagrama esquemático de la preparación de la solución de crecimiento [47].

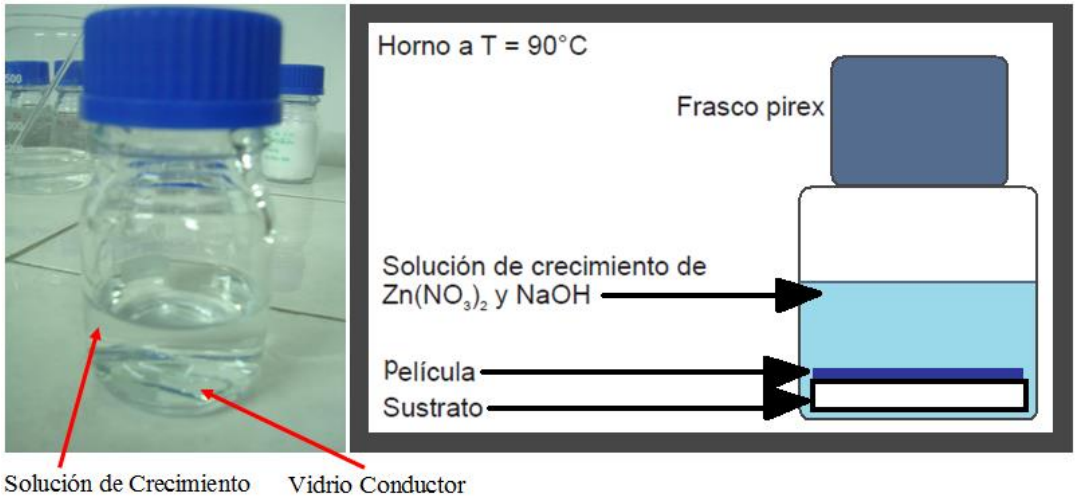


FIGURA XIV. Crecimiento de una película de nanovarillas de ZnO sobre FTO [50].

2) Sistema de caracterización eléctrica

Con el objetivo de realizar la caracterización eléctricas de las películas de nanovarillas de ZnO se diseñó e implementó un sistema modular como el mostrado en

la representación esquemática de la Figura XV, el cual consiste en un electroimán que generar un campo magnético de 400 mT, una sonda de gauss para la medición del campo magnético, una fuente de corriente DC **Keithley Modelo 6220 PRECISIÓN CURRENT SOURE** y un multímetro digital de alta resolución **Keithley Modelo 2701 ETHERNET MULTIMETER/DATA ACQUISITION SYSTEM** (ver Figura XVI). También se desarrolló un conmutador controlable por puerto serial usando una placa Arduino Due (ver Figura XVII) para realizar los cambios automático de los puntos de contacto sobre la muestra, sobre los cuales se debe aplicar la corriente y medir el voltaje requerido por las técnicas de van der Pauw y efecto Hall, de igual modo se desarrolló un software para controlar todo el sistema usando un computador usando para ello entorno de desarrollo de Arduino (IDE) el cual se puede descargar libremente de http://arduino.cc/en/Main/Software. Finalmente, para realizar el procesamiento de los datos, resolver numéricamente de la ecuación de van der Pauw y calcular los valores de resistencia de lámina, resistividad, así como de movilidad y densidad de portadores de carga, se escribió un Script en el software comercial Matlab® (http://www.mathworks.es/products/matlab/)

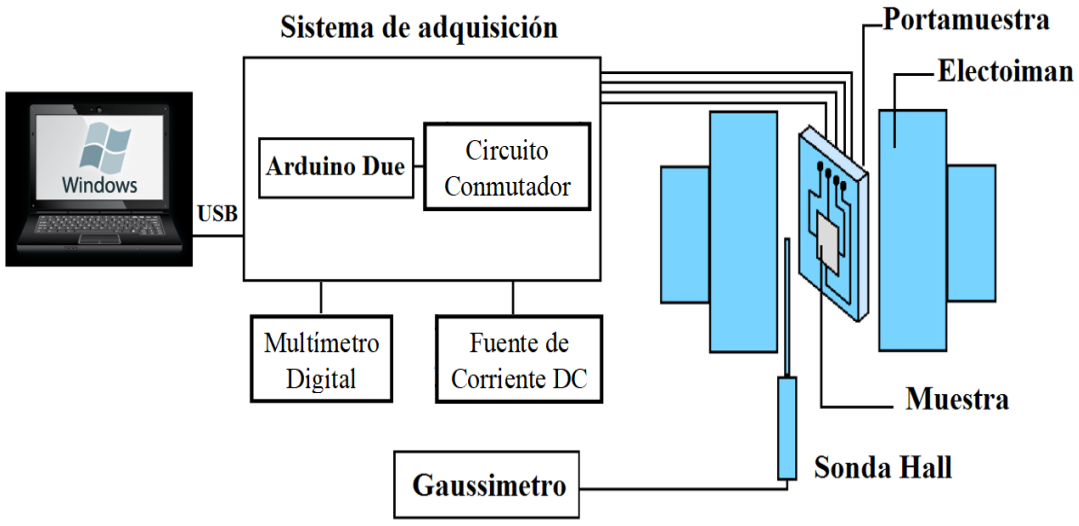


FIGURA XV. Diagrama de bloques del sistema de caracterización eléctrica.

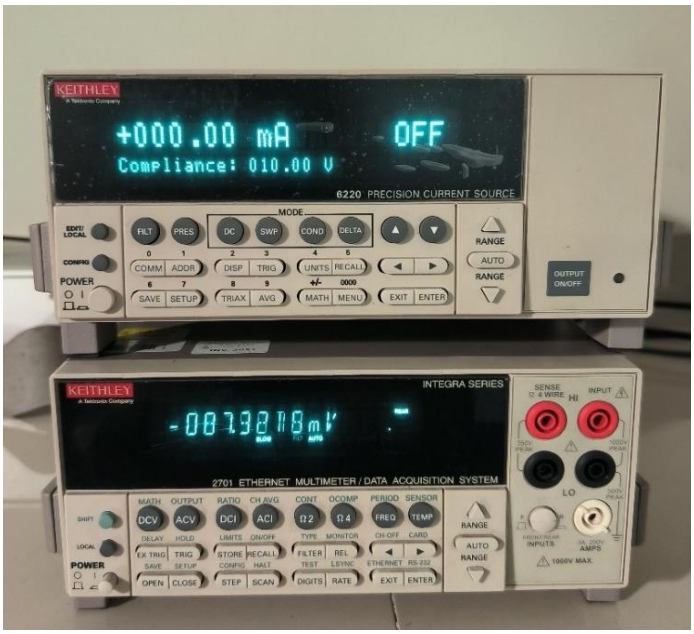


FIGURA XVI. (Arriba) Fuente de corriente DC Keithley Modelo 6220 PRECISIÓN CURRENT SOURE. (Abajo) Multímetro digital Keithley Modelo 2701 ETHERNET MULTIMETER/DATA ACQUISITION SYSTEM.

a) Sistema de Adquisición

La parte más importante del sistema de caracterización eléctrica implementado es el sistema de adquisición; el cual está constituido de dos elementos: 1) Placa Arduino Due, y 2) Circuito conmutador. El Arduino Due (Figura XVI) es la placa más potente entre la familia de las placas Arduino del mercado y está basado en microcontrolador **SAM3X8E ARM Cortex-M3**. La principal ventaja con respecto a otras placas Arduino es que cuenta con 12 entradas analógicas con una resolución de 12 bits.

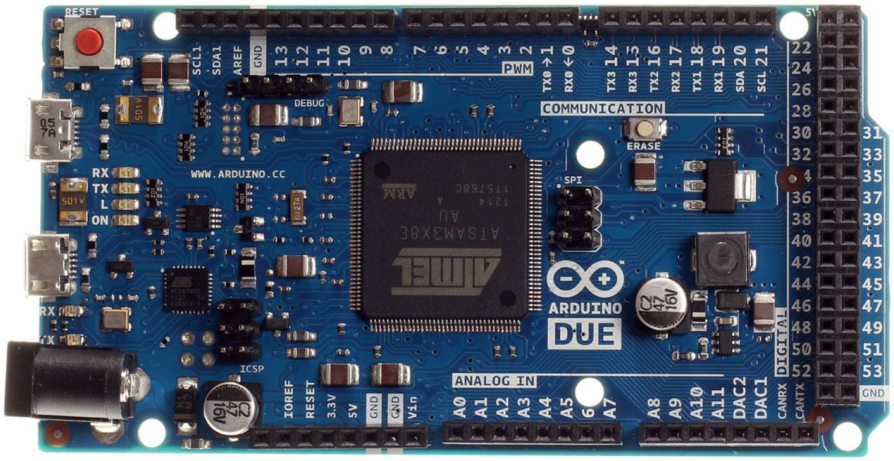


FIGURA XVII. Placa Arduino Due.

Las Figuras XVIII, XIX y XX muestran el esquemático, el diagrama PCB y circuito conmutador fabricados respectivamente. El esquemático y el diagrama PCB fueron realizados con los programas ExpressSCH y ExpressPCB respectivamente (http://www.expresspcb.com/). Este conmutador consta de 7 relés controlados por 7 bits de datos enviados a través de la conexión USB por la placa Arduino Due usando la correspondencia de bits que se indican en las Tablas III y IV dependiendo del tipo de medidas que se quiere realizar, de modo que si por ejemplo se quiere aplicar la corriente I_{12} y leer el voltaje V_{43} se envía al conmutador el dato 0001110.

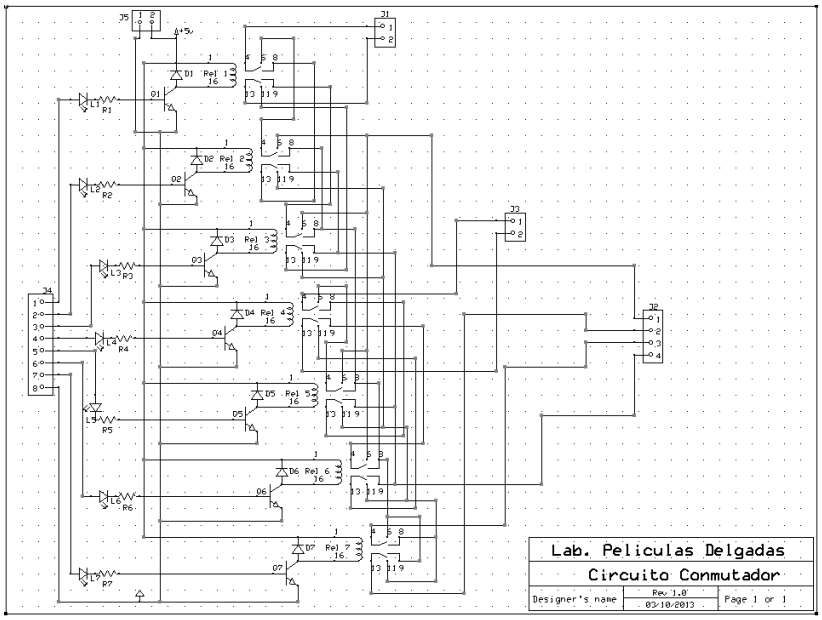


FIGURA XVIII. Esquemático del circuito Conmutador.

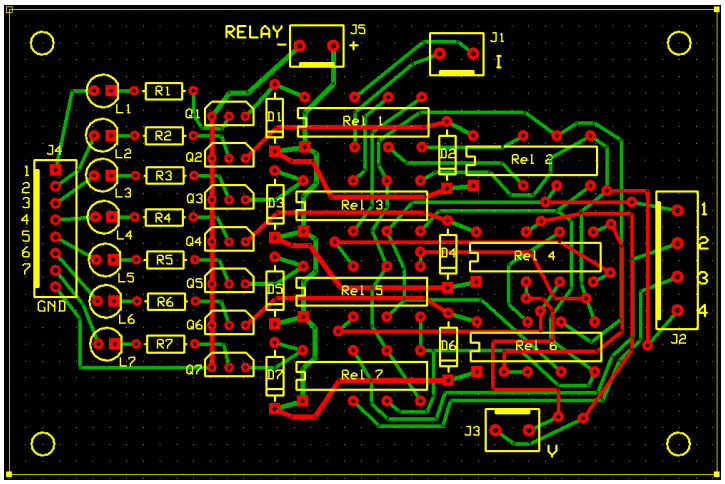


FIGURA XIX. Diagrama PCB doble cara del circuito Conmutador.

FIGURA XX. Circuito conmutador.

TABLA III
Bits para el control de conmutaciones en las medidas de van der Pauw.

Corriente	RL1	RL2	RL3	Voltaje	RL4	RL5	RL6	RL7
I12	0	0	0	V43	1	1	1	0
I23	1	0	1	V14	0	0	1	0
I34	0	1	1	V21	1	0	0	0
I41	1	1	0	V32	0	1	0	0
I14	0	0	1	V23	1	0	1	0
I43	1	1	1	V12	0	0	0	0
I32	0	1	0	V41	1	1	0	0
I21	1	0	0	V34	0	1	1	0

TABLA IV
Bits para el control de conmutaciones en las medidas de efecto Hall.

Corriente	RL1	RL2	RL3	Voltaje	RL4	RL5	RL6	RL7
I13	0	0	1	V24	1	0	1	1
I31	0	1	0	V42	1	1	0	1
I42	1	1	0	V13				1
I24				V31				1

b) **Portamuestra**

La Figura XXI muestra el portamuestra fabricado, el cual básicamente consiste en una caja de plástico negra con las siguientes dimensiones de 12 cm x 5 cm x 3 cm. La muestra se coloca sobre una placa de baquelita fijada a ella por media de una cinta

adhesiva aislante de doble cara. Sobre la placa de baquelita se han realizado las pistas para los contactos eléctricos. Para contactar la muestra con las pistas del portamuestra se utilizó pintura de plata que se deposita en cada esquina la muestra y se contacta directamente con el portamuestra por medio de alambres finos de cobre como se muestra en la Figura XXI. Por último, para evitar efectos debido a la luz la muestra debe encontrarse en total oscuridad, para garantizar esto se le adaptó al portamuestra una tapa de plástico de color negro.

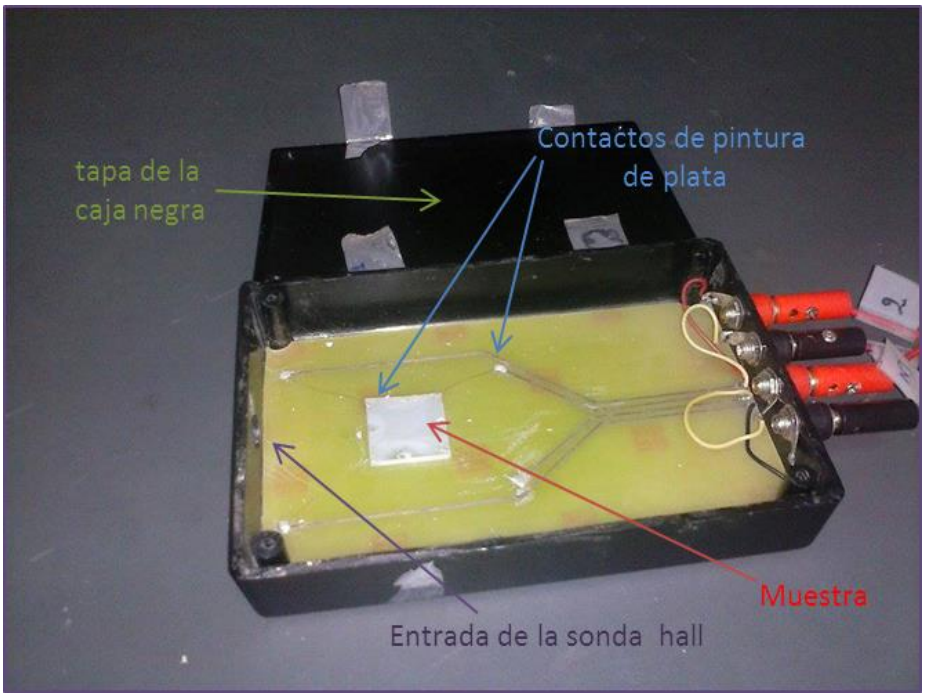
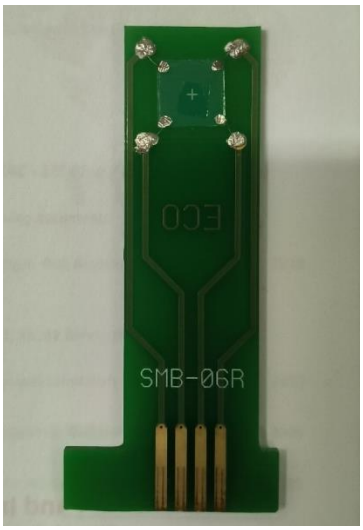


FIGURA XXI. Portamuestra fabricado.

c) Validación

Para corroborar el correcto funcionamiento del sistema de caracterización eléctrica implementado se comparó nuestros resultados al caracterizar las propiedades eléctricas una muestra de referencia ITO SMB-06R con la ficha de caracterización eléctrica realizada a la muestra de referencia por el equipo comercial **ECOPIA HALL EFFECT MEASURMENT SYSTEM HMS-3000,** como se muestra en la Figura XXII (http://www.ecopia21.co.kr/bbs/board.php?bo_table=eng_product&wr_id=21&sca=Hall+Effect+Measurement+system&ckattempt=1)



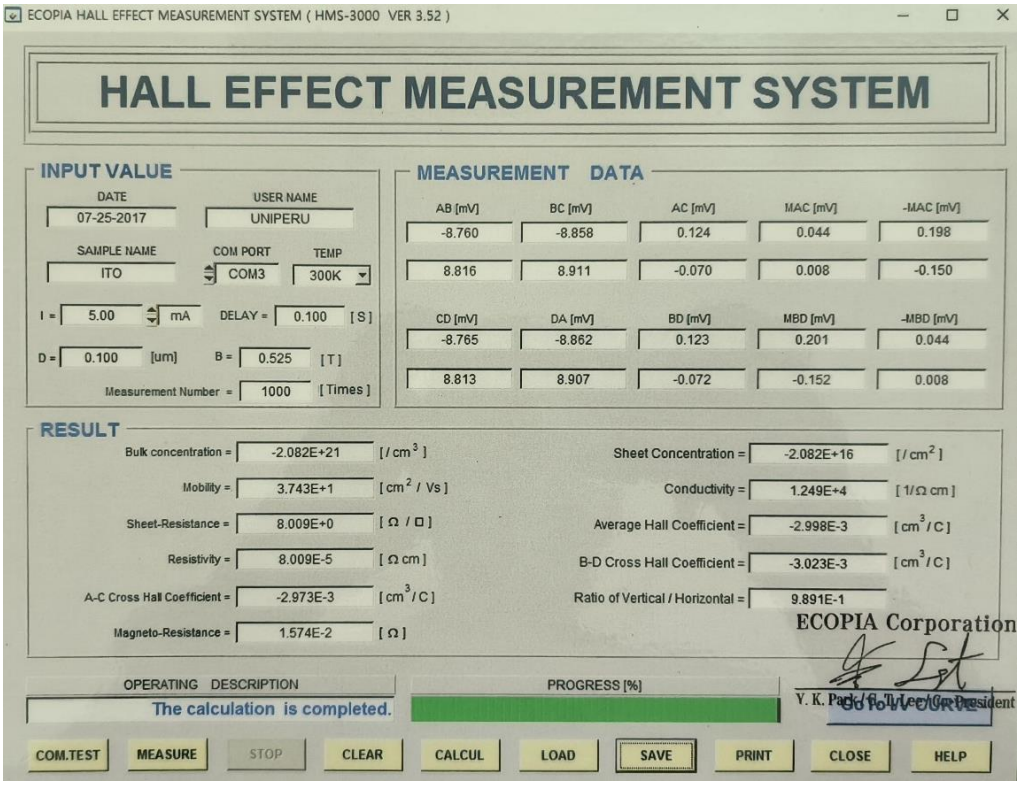


FIGURA XXII**.** (Arriba) Muestra de referencia ITO SMB-06R. (Abajo) Ficha de la caracterización eléctrica de la muestra de referencia.

3) Fabricación de las DSSC

La Figura XXIII (a) exhibe un esquema del proceso de fabricación de una DSSC la cual tiene como fotoánodo una película de nanovarillas de ZnO. El proceso inicia con la adsorción del colorante sobre la superficie de las nanovarillas de ZnO, para lo cual la película se dejar reposar durante toda la noche en un baño de colorante, que consiste

en una solución 0,3 mM del colorante D35 en etanol, los detalles de la síntesis de colorante se pueden encontrar en [71]. La película sensibilizada se enjuaga con etanol, se seca y posteriormente se monta con un contraelectrodo conductor de vidrio platinado. Se utilizó un par redox interhalógeno en la composición del electrolito: yoduro de N-butilpiridinio 0,8 M ([BuPy]I), yododibromuro de N-butilpiridinio 0,1 M ([BuPy][IBr2]) en glutaronitrilo [72].

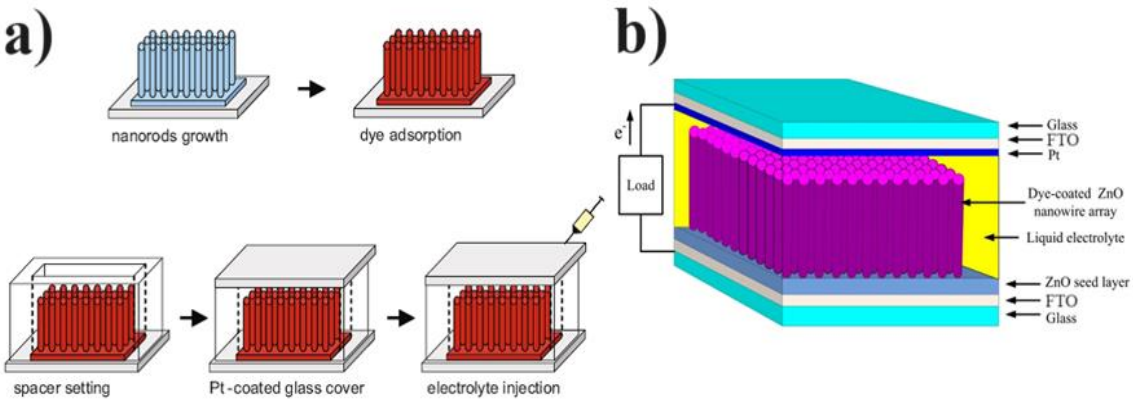


FIGURA XXIV. (a) Diagrama esquemático para la fabricación de DSSC. (b) Diagrama esquemático de DSSC con fotoánodo nanovarillas de ZnO.

4) Montaje experimental para obtener las curvas IPCE

La representación esquemática del montaje experimental empleado para evaluar el IPCE de las películas de nanovarillas de ZnO depositados sobre FTO se indica en la Figura XXV. Los componentes principales del sistema son una **fuente le luz** (lámpara de xenón de potencia de 1000W de Oriel Instruments) un **monocromador** modelo *Cornerstone™ 130 1/8m* de Oriel Instruments, un e**spectrofotómetro** modelo USB4000 UV-VIS Oceans Optics y una **celda electroquímica** en la cual se ubican la película de nanovarillas de ZnO a analizar como electrodo de trabajo**.**

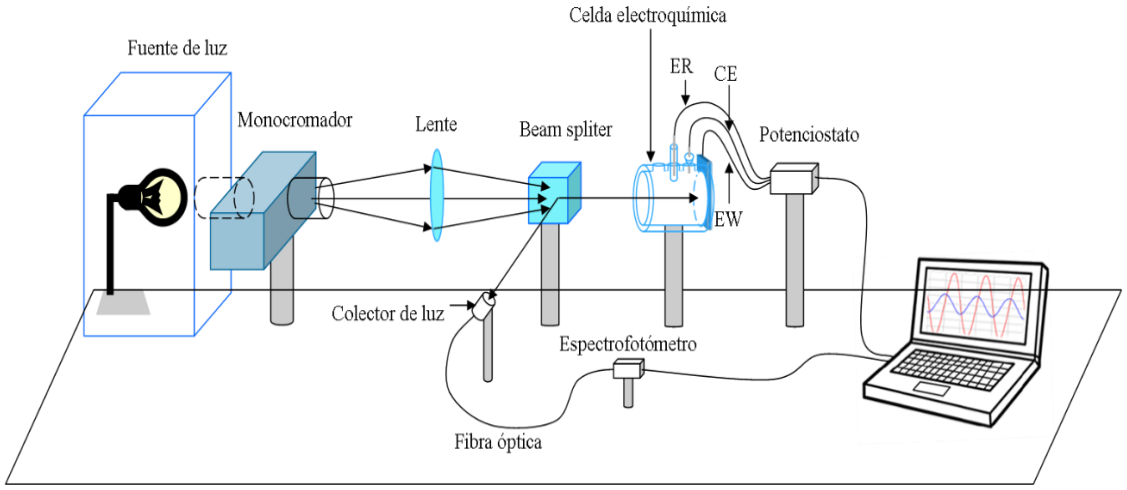


FIGURA XXVI**.** Esquema experimental empleado para determinar el IPCE de las películas de nanovarillas de ZnO depositados sobre FTO.

B. Técnicas de Caracterización

1) Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés de *scanning electron microscopy*) emplea un haz enfocado de electrones de alta energía para que por medio de su interacción con la materia genere varias señales en la superficie de una muestra sólida (ver Figura XXVII). El SEM es un equipo muy versátil que se utiliza para obtener imágenes de alta resolución e información detallada sobre la superficie de una muestra. El SEM proyecta y escanea un haz de electrones en la superficie de una muestra y utiliza detectores especiales para recolectar las diversas señales producidas. Los electrones del haz interaccionan con los átomos de la muestra y emiten una variedad de señales que pueden usarse para obtener información sobre la morfología y composición química de la superficie de la muestra. Los detectores de electrones secundarios (SED, Secondary Electron Detector) y los detectores de retrodispersión de electrones (BSD, Backscattered Electron Detector) son los dos tipos más comunes de detectores utilizados para obtener imágenes de alta resolución en un SEM. Los detectores de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) permiten el análisis microscópico de la composición química de la superficie.

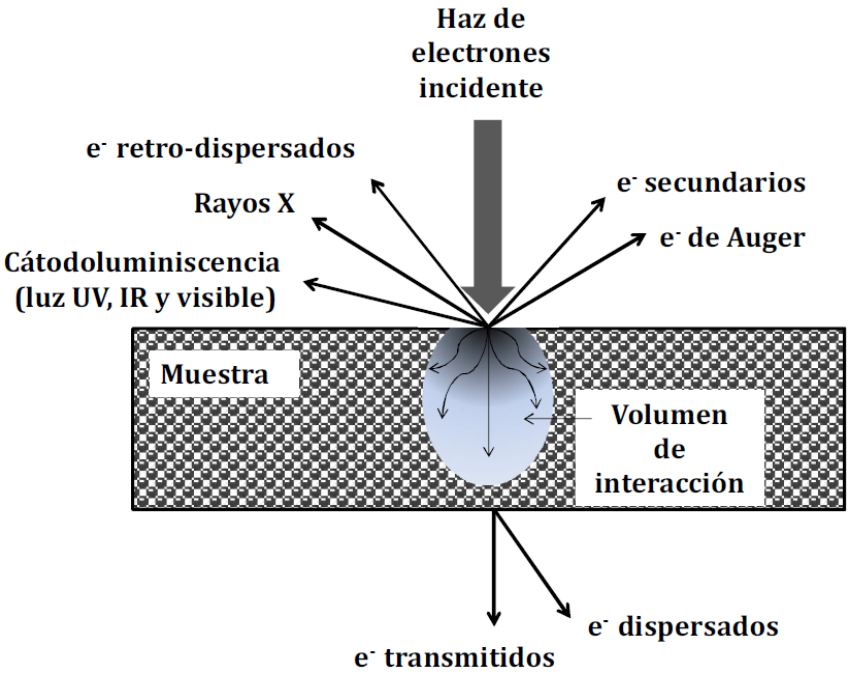


FIGURA XXVIII. Diferentes señales que se pueden generar cuando un haz de electrones interacciona con una muestra.

2) Caracterización Corriente-Voltaje

La performance de las celdas solares es muy sensible a los cambios en la intensidad y distribución de energía de la luz incidente. La radiación solar que incide en la superficie de la Tierra varía mucho según la ubicación, las condiciones atmosféricas, la hora del día, la rotación, actividad del sol etc. Dado que radiación solar depende de tantas variables, es necesario definir un espectro estándar e intensidad de potencia que permita una comparación precisa entre diferentes dispositivos solares. La Figura XXIX muestra el espectro de irradiancia del Sol [73].

Por encima de la atmósfera terrestre la densidad de potencia del sol es de 1353 W/m^2, este valor es llamado constante solar, que describe la cantidad de radiación solar perpendicular entrante medida en la superficie exterior de la atmósfera de la Tierra, cuando el Sol y la Tierra están espaciados 149,597,890 km (una unidad astronómica, AU). Antes de alcanzar la superficie de la tierra, la radiación pasa a través de la atmósfera, la cual modifica el espectro solar, tanto en intensidad como en su distribución energética (Figura XXX).

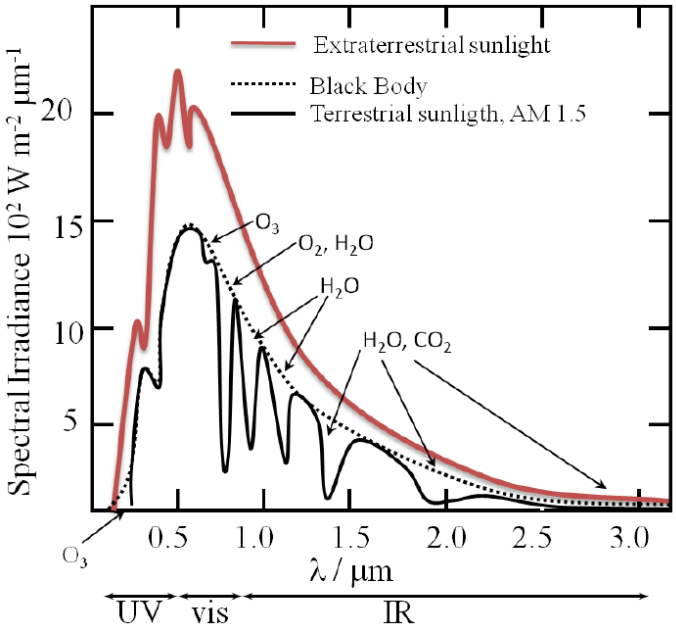


FIGURA XXXI. Espectros de un cuerpo negro a 5670 K, luz solar extraterrestre y luz solar terrestre (AM1.5). La luz ultravioleta es filtrada por el ozono. El agua y el CO_2 absorben principalmente en el infrarrojo [73].

La irradiación que finalmente llega a la superficie dependerá de la longitud del camino que la radiación debe pasar. Esta trayectoria óptica se define como masa de aire (*Air Mass*. AM), que toma en cuenta la atenuación que sufre la radiación debido a la absorción atmosférica y depende de la posición del sol. La masa de aire se define como:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \tag{23}$$

Donde θ es el ángulo de elevación del Sol, ver Figura XXXIII. Se denomina AM1 al estado cuando el Sol está perpendicular a la superficie de la Tierra θ = 0.

La distribución espectral estándar de la luz utilizada para las mediciones de eficiencia de las celdas solares es AM 1.5G, con θ=48.2º y una trayectoria óptica 1.5 mayor que en el caso AM1. El espesor de la atmósfera atenúa el espectro solar a una irradiancia media de alrededor de 900 W/m^2. Sin embargo, por comodidad, el espectro estándar se normaliza de modo que la irradiancia integrada de este espectro por unidad de área y tiempo sea 1000 W/m^2 (conocida como iluminación de 1 sol). Esta intensidad

de luz se usa para condiciones de prueba estándar. La "G" en AM 1.5G significa global, ya que se puede diferenciar entre radiación directa y radiación global, que tiene en cuenta también la luz difusa [73].

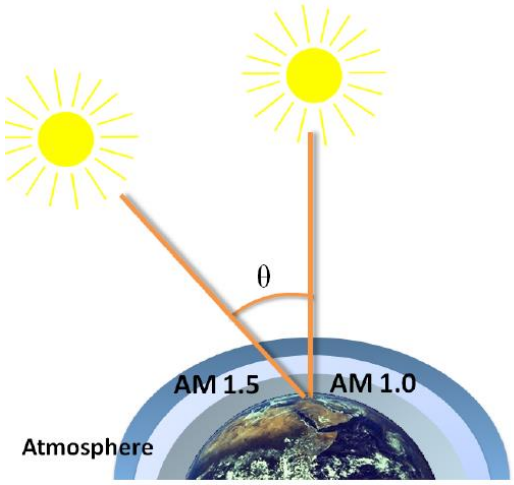


FIGURA XXXIII. Representación del camino de la Luz Solar.

La principal característica de una celda solar es su curva corriente-voltaje (I-V). Para poder comparar las eficiencias de las celdas solares, las curvas I-V se miden bajo la iluminación de una lámpara con un espectro similar a la iluminación solar con AM1.5. Las curvas I-V se determinan bajo iluminación aplicando un potencial externo entre los electrodos de trabajo y el contraelectrodo desde un potencial cero (condición de corto circuito) a carga infinita (condición de circuito abierto). Las curvas I-V también pueden medirse en condiciones de oscuridad, esto permite tener información sobre la recombinación a las especies redox oxidadas. Como el colorante no es excitado en condiciones de oscuridad, la corriente es una medida de los electrones que van en el sentido inverso, desde el TiO2 hasta las especies oxidadas de la pareja redox. La Figura XXXIVI muestra un ejemplo de curvas I-V típicas realizadas bajo iluminación y en oscuridad.

Se define al producto de la corriente por voltaje cuando alcanza su valor máximo como punto de máxima potencia (P_{max}). La eficiencia (*n*) de una celda solar se calcula

como la razón entre la máxima potencia producida P_{max} y la potencia de la luz incidente (P_{in} = 1000 W/m^2) según la ecuación 24.

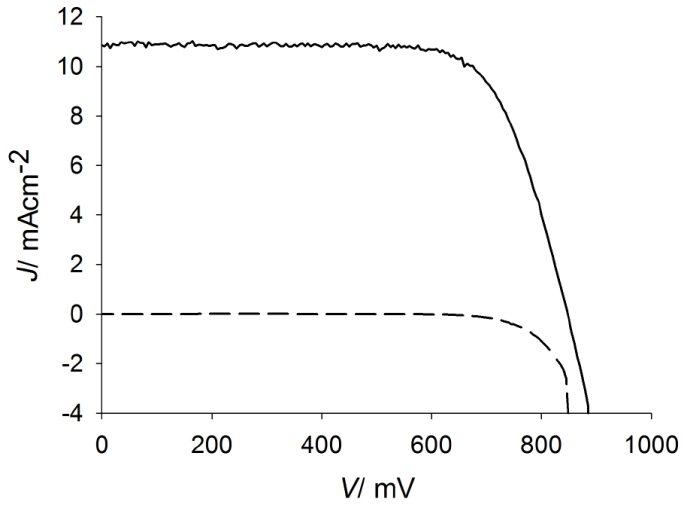


FIGURA XXXV. Ejemplos de curvas I-V típicas registradas bajo irradiación (Curva continua) y oscuridad (Curva discontinua).

$$n = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc}.V_{oc}.FF}{I.A} \quad (24)$$

Donde *FF* es el llamado factor de llenado que está relacionado con P_{max}, el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) y la corriente en corto circuito (I_{sc}), según la ecuación 25.

$$FF = \frac{I_{max}.V_{max}}{I_{sc}.V_{oc}} \quad (25)$$

3) Eficiencia en la Conversión de Fotones a Corriente

La eficiencia en la conversión de fotones a corriente (IPCE por sus siglas en inglés de *incident photon to current efficiency*) es una medida de la eficiencia de una película por convertir los fotones entrantes en fotocorriente a diferentes longitudes de onda. Esto se hace midiendo la fotocorriente resultante de la película cuando se ilumina con luz monocromática.

Los valores de las curvas IPCE se pueden determinar a partir de la siguiente relación:

$$IPCE = \frac{N^0\ de\ electrones\ generados}{N^0\ de\ fotones\ incidentes} \tag{26}$$

Los valores de IPCE se obtienen a partir de pruebas cronoamperométricas utilizando una celda electrolítica de tres electrodos, donde se evalúa la variación de corriente debido al incidencia de luz monocromática sobre el electrodo de trabajo mientras se aplica un voltaje entre la película examinada y el electrodo de referencia. La diferencia entre la corriente producida bajo luz monocromática y la producida en ausencia de luz se debe a las reacciones de oxidación que ocurre en el electrodo de trabajo. En estas condiciones, las curvas IPCE se pueden obtener evaluando la fotocorriente, la irradiancia, y longitud de onda de la luz, mediante la siguiente ecuación:

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240(V.\mathrm{nm}) * j_{ph}\left[\frac{\mu A}{cm^2}\right]}{P\left[\frac{\mu W}{cm^2}\right] * \lambda[nm]} \tag{27}$$

Donde *j* es la densidad de fotocorriente medida μA/cm^2; P, es la intensidad de potencia de iluminación monocromática incidente μW/cm^2, λ longitud de onda de los fotones incidentes (nm).

IV. Análisis y discusión de resultados

Este capítulo describe y discute los resultados de la caracterización morfológica, eléctrica y fotoelectroquímica de las películas de nanovarillas sintetizadas.

A. Caracterización morfológica

En esta sección se analiza la morfología de las películas de nanovarillas (NRs) de ZnO mediante SEM en función de la razón molar etanol-agua (Γ) de la solución precursora usada en el recubrimiento de la capa semilla por medio de la técnica de rociado pirolítico (SP). La Figura XXXVI exhibe micrografías SEM de una película típica de nanovarillas de ZnO a varias escalas, de estas imágenes podemos observar que las nanovarillas de ZnO cubren por completo y de manera uniforme toda la superficie del FTO. De las Figuras XXXVII (a) y (d) observamos que las nanovarillas tienen una orientación casi perpendicular al plano del sustrato y poseen una sección transversal hexagonal.

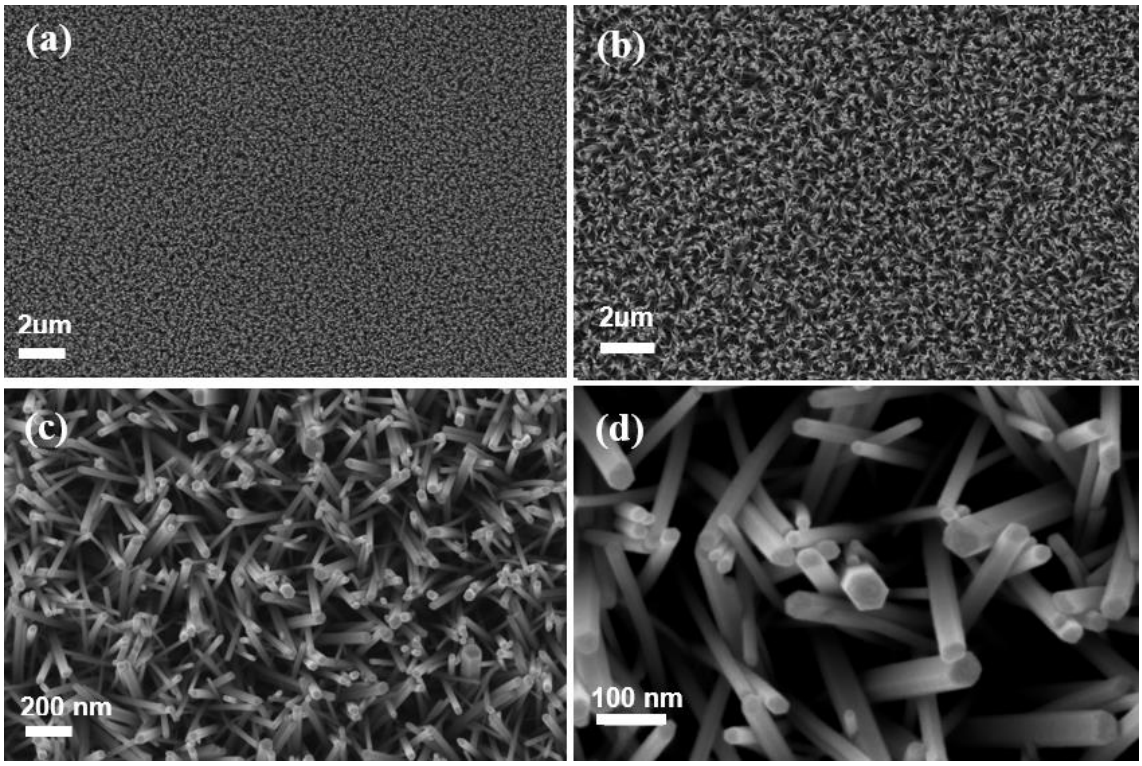


FIGURA XXXVIII. Micrografías SEM de una película de nanovarillas de ZnO con diferentes magnificaciones (a) 10 KX, (b) 25 KX, (c) 100 KX, (d) 300KX.

La Figura XXXIX muestra micrografías SEM de las nanovarillas de ZnO crecidas a partir de capas semillas con la menor ($\Gamma = 0$) y la mayor ($\Gamma = 0{,}92$) razón molar usada en la preparación de la solución precursora.

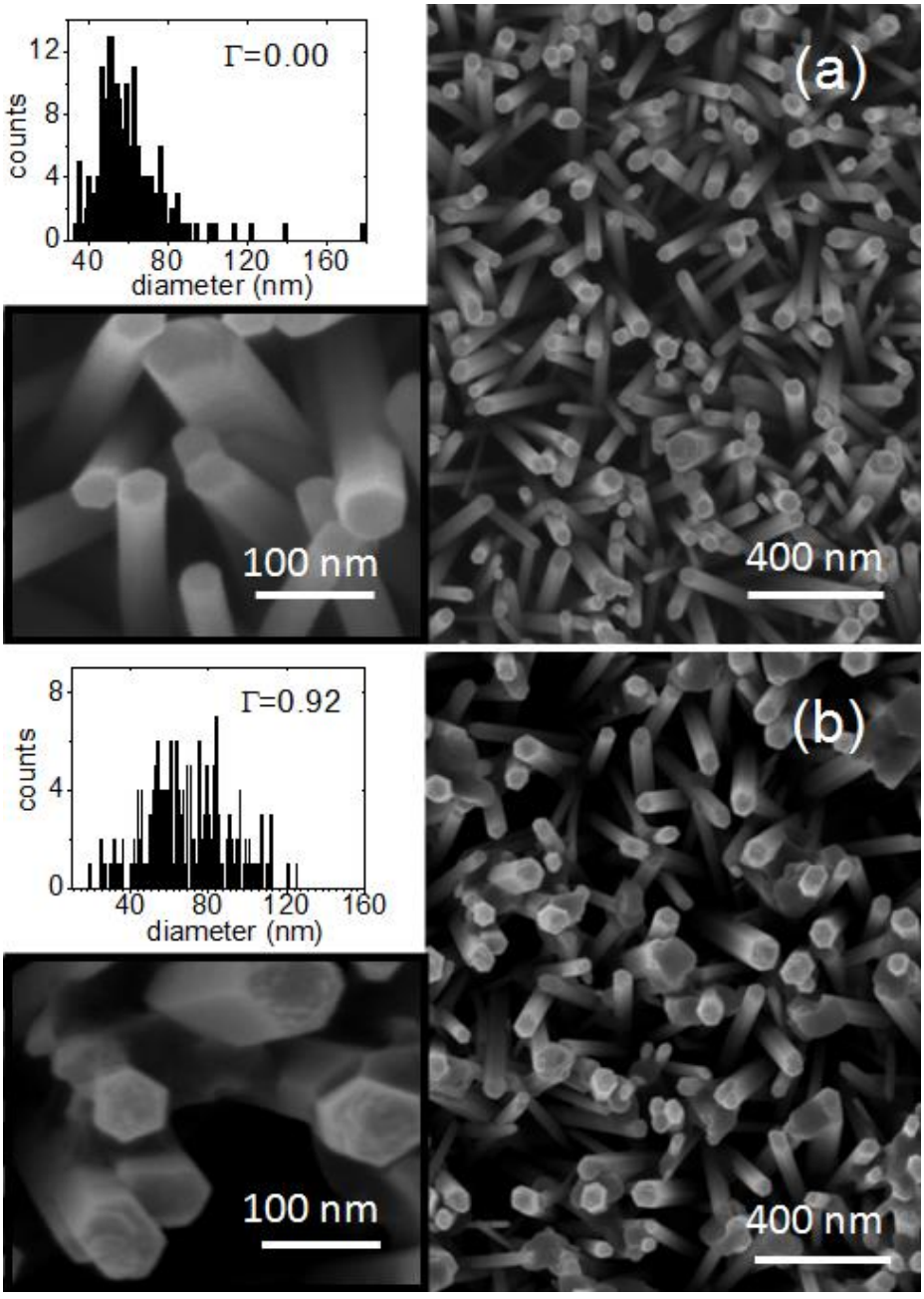


FIGURA XL. Micrografías SEM de películas de nanovarillas de ZnO con: (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 0{,}92$.

Los insertos en la Figura XLI muestran histogramas con las distribuciones de diámetro y una imagen con mayor aumento de las nanovarillas para las 2 muestras.

Imágenes SEM de corte transversal de las películas de Nanovarillas de ZnO son mostradas en la Figura XLII para distintas razones molares etanol/agua (Γ) de la solución precursora todas a misma magnificación.

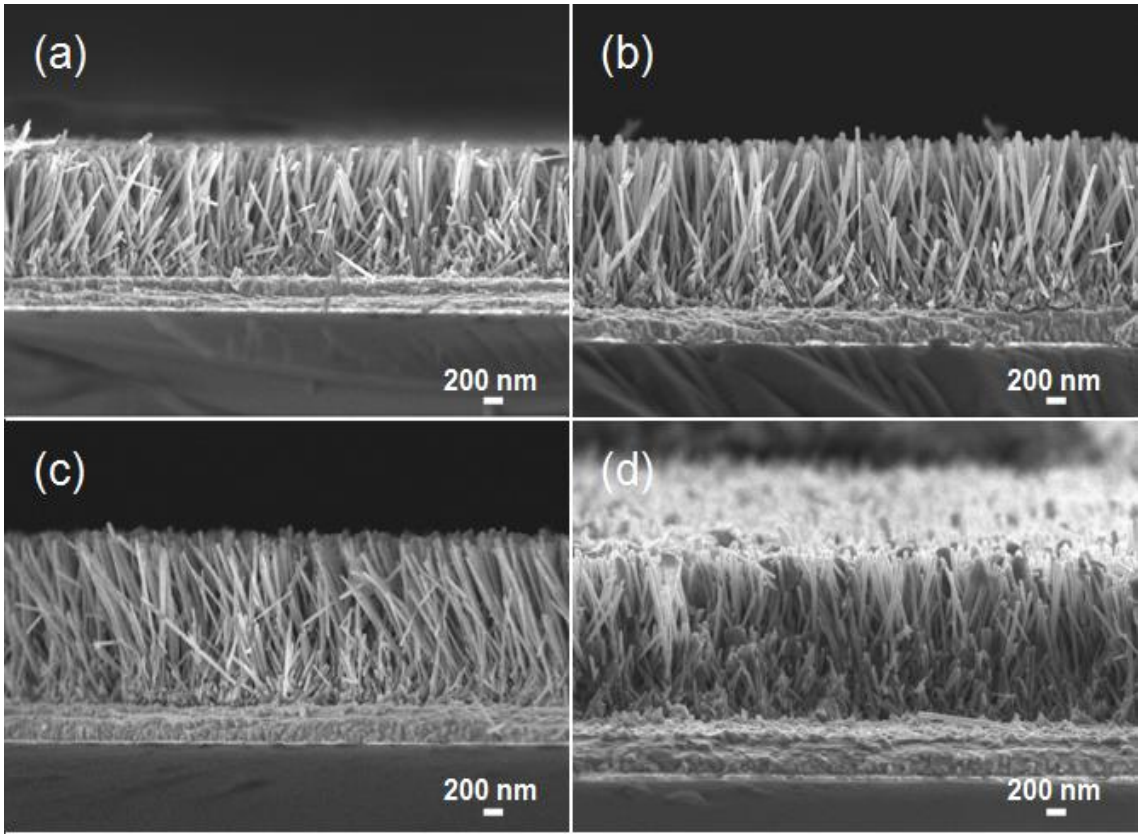


FIGURA XLIII. Micrografías de SEM de corte transversal de las películas de nanovarillas de ZnO con destinos Γ. (a) Γ= 0,02, (b) 0,03, (c) 0,04 y (d) 0,06.

Para llevar a cabo la evaluación de la distribución de diámetros de las nanovarillas y el espesor de las películas de nanovarillas se empleó el software ImageJ (https://imagej.net/ij/). La medición de los diámetros se efectuó utilizando imágenes SEM, como las mostradas en la Figura XLIV, con una ampliación de 100,000x, mientras que la medición del espesor se realizó de las imágenes SEM de corte transversal como las mostradas en la Figura XLV, con una ampliación de 50,000x.

La variación del diámetro promedio y su dispersión, determinada mediante la desviación estándar, de las NRs de ZnO, en función de la relación molar etanol a agua (Γ) se muestran en la Figura XLVII, donde se puede observar que el diámetro promedio

y su dispersión alcanzan un mínimo en el intervalo de Γ entre 0,02 y 0,06, y aumentan conforme Γ aumenta hasta alcanzar el valor de 0,92. Los valores del espesor promedio de la película de nanovarillas y el diámetro promedio de las nanovarillas se dan en la Tabla V.

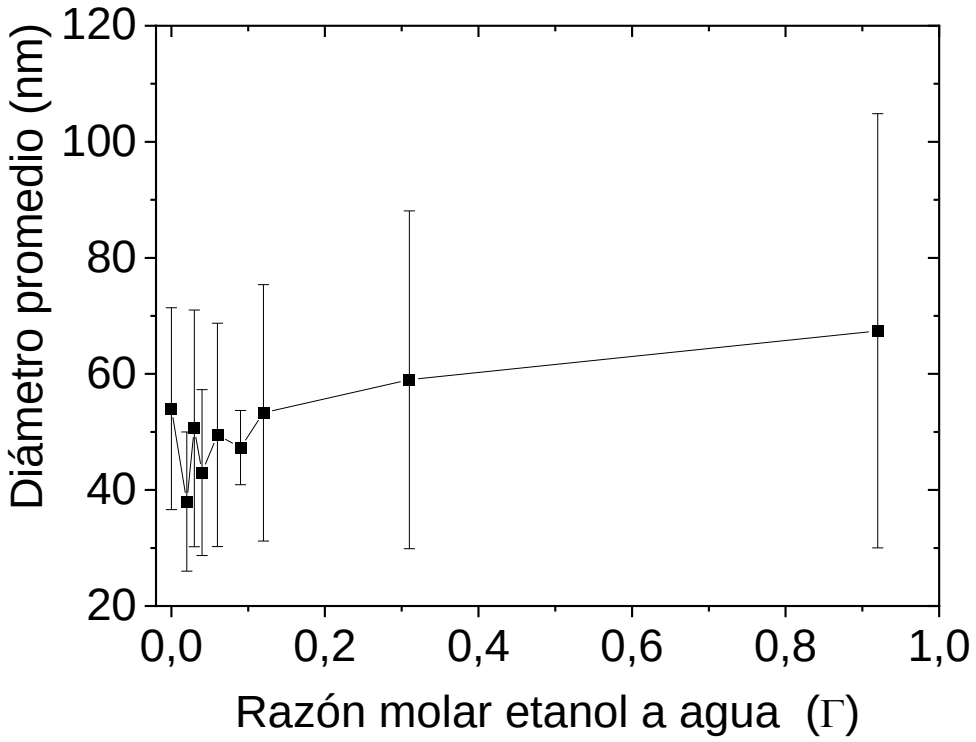


FIGURA XLVII. Diámetro promedio de las nanovarillas de ZnO en función de la razón molar etanol a agua (Γ).

TABLA V
Características morfológicas de las películas y nanovarillas de ZnO.

Muestra	Espesor de las películas de NRs (nm)	Diámetro promedio de los NRs (nm)	Transmitancia 550 nm	Numero de NRs por área	
				0,17 (μm^2)	0,73 (μm^2)
FTO	346 ± 5		84,3		
Γ=0,00	1600 ± 40	54 ± 17	17,3	12	48
Γ=0,02	1250 ± 50	38 ± 12	20,5	16	50
Γ= 0,03	1750 ± 50	51 ± 20	14,1	18	64
Γ= 0,04	1620 ± 50	43 ± 14	33,6	14	54
Γ= 0,06	1730 ± 80	49 ± 19	22,5	12	56
Γ= 0,12	1500 ± 50	53 ± 22	20,9	14	62
Γ= 0,31	1550 ± 25	59 ± 29	11,3	14	50
Γ= 0,92	1530 ± 50	67 ± 37	9,2	8	28

El mínimo valor del diámetro encontrado en el intervalo de Γ entre 0,02 y 0,06 está relacionado con el tamaño de gota del rocío el cual es mínimo para este intervalo de Γ. Un menor de tamaño de gota produce semillas más pequeñas sobre el sustrato FTO durante la deposición por SP y por consiguiente diámetros más pequeños en el crecimiento de las nanovarillas esto se discute en detalle en la referencia [50].

B. Caracterización eléctrica de las películas de nanovarillas

En este apartado se muestran los resultados de las medidas de las características eléctricas de las muestras sintetizadas usando el sistema de caracterización eléctrica implementado en el presente trabajo de tesis. Por cada muestra se realizó cinco medidas. Los resultados de estas medidas se detallan en la Tabla VI, Figuras XLVIII - XLIXV, donde se indican los valores de resistividad de lámina, resistividad, movilidad y densidad volumétrica de portadores de carga respectivamente de las películas de nanovarillas de ZnO obtenidas a partir de semillas depositadas por rociado pirolítico de una solución precursora con diferentes relaciones molares etanol-agua (Γ).

TABLA VI
Resistencia de lámina (RS) en función de relación molar Etanol-Agua (Γ).

	Razón molar Etanol-Agua (Γ)								
Medida	**Γ= 0,00**	**Γ= 0,02**	**Γ= 0,03**	**Γ= 0,04**	**Γ= 0,06**	**Γ= 0,12**	**Γ= 0,18**	**Γ= 0,31**	**Γ= 0,92**
1	15,43	14,38	14,17	14,66	16,34	16,73	16,52	16,64	16,51
2	15,44	14,35	14,52	14,64	16,16	16,67	16,46	16,72	16,64
3	15,50	14,51	14,52	14,78	16,17	16,64	16,52	16,66	16,59
4	15,59	14,65	14,62	14,80	16,23	16,63	16,50	16,69	16,56
5	15,47	14,63	14,40	14,75	16,19	16,83	16,63	16,65	16,55
Rs(Ω/sq)	15,49	14,50	14,44	14,73	16,22	16,70	16,52	16,67	16,57
Δ Rs(Ω/sq)	0,06	0,14	0,17	0,07	0,08	0,09	0,06	0,03	0,05

La Figura L muestra como varia la resistencia de lámina (R_S) en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora, los valores de Rs encontrados varían en el rango de 14,4 – 16,5 Ω/Sqr. Además, podemos observar que la variación de Rs en función Γ de sigue una tendencia similar al descrito para el diámetro promedio de las nanovarillas, es decir luego de una disminución inicial, en la cual alcanza el mínimo para Γ=0,03, Rs se incrementa conforme Γ se incrementa. Los valores menores de Rs corresponden a las películas de nanovarillas con los diámetros menores, esto debido a que estas películas, según la Tabla V, tienen más número de Rods por área y por lo tanto más puntos de contacto entre ellos, lo que favorece el transporte de electrones.

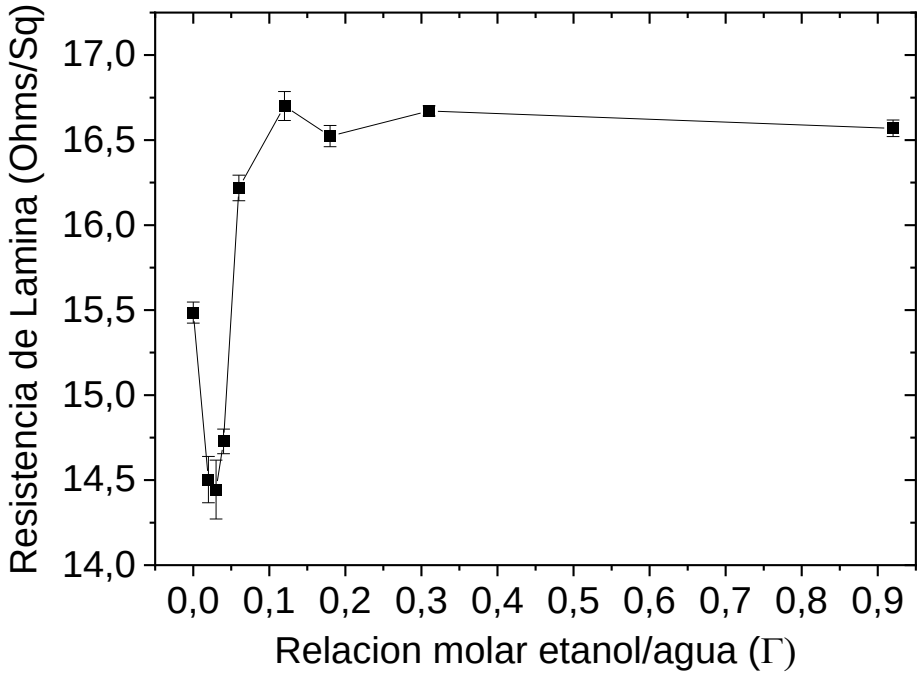


FIGURA LI. Resistencia de lámina (RS) en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora.

A partir de la resistencia de lámina y los espesores de las películas indicados en la Tabla V se puede determinar la resistividad de las películas de nanovarillas. La Figura LII, muestran la variación de la resistividad función Γ, donde podemos observar que inicialmente la resistividad disminuye, alcanzado el mínimo de 1,81 Ω.cm para Γ=0,02,

para luego incrementar conforme Γ se incrementa. El valor máximo de resistividad encontrado fue de 2,8 Ω.cm para Γ= 0,06 que se corresponde con una de las películas de mayor espesor.

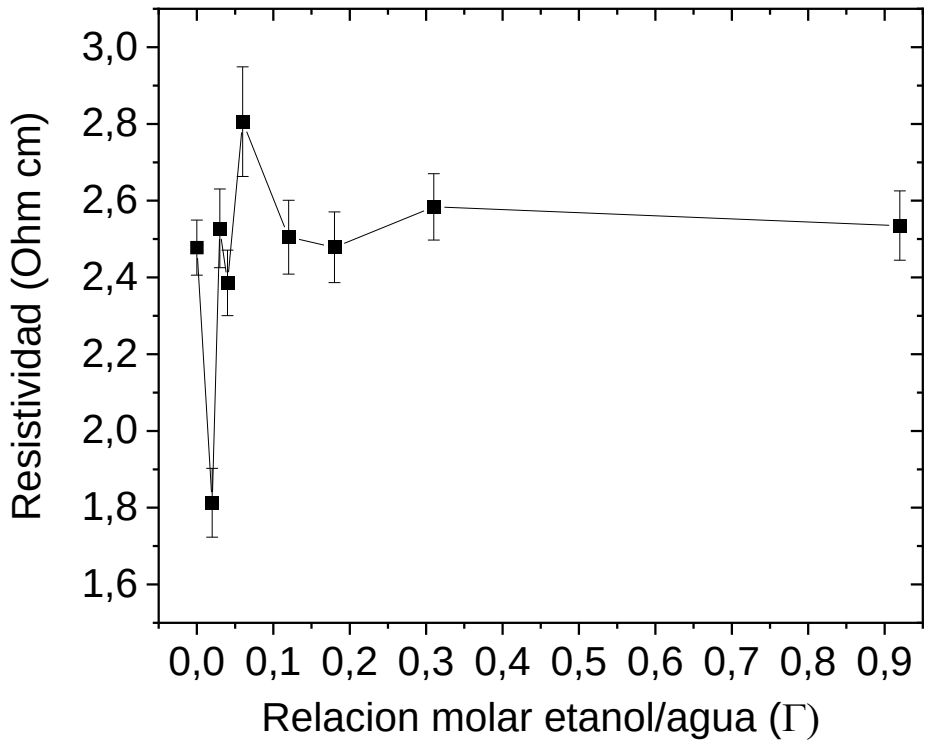


FIGURA LIII. Resistividad eléctrica en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora.

Las Figuras LIV y LVI muestran la variación de la movilidad y la densidad de carga en función Γ. En general estos parámetros eléctricos muestran una tendencia opuesta al mostrado por el diámetro promedio de las nanovarillas, Rs y resistividad en función de Γ, es decir se tiene un crecimiento inicial hasta alcanzar un máximo para luego disminuir conforme Γ aumente. La máxima movilidad encontrada fue de 471,9 $cm^2V^{-1}s^{-}1$ para Γ=0,02 las que a su vez son las películas con la menor resistividad. La máxima densidad de portadores de carga, electrones para todas las películas, es de 18,6 10^{18} cm^3 para la muestra con Γ=0,04.

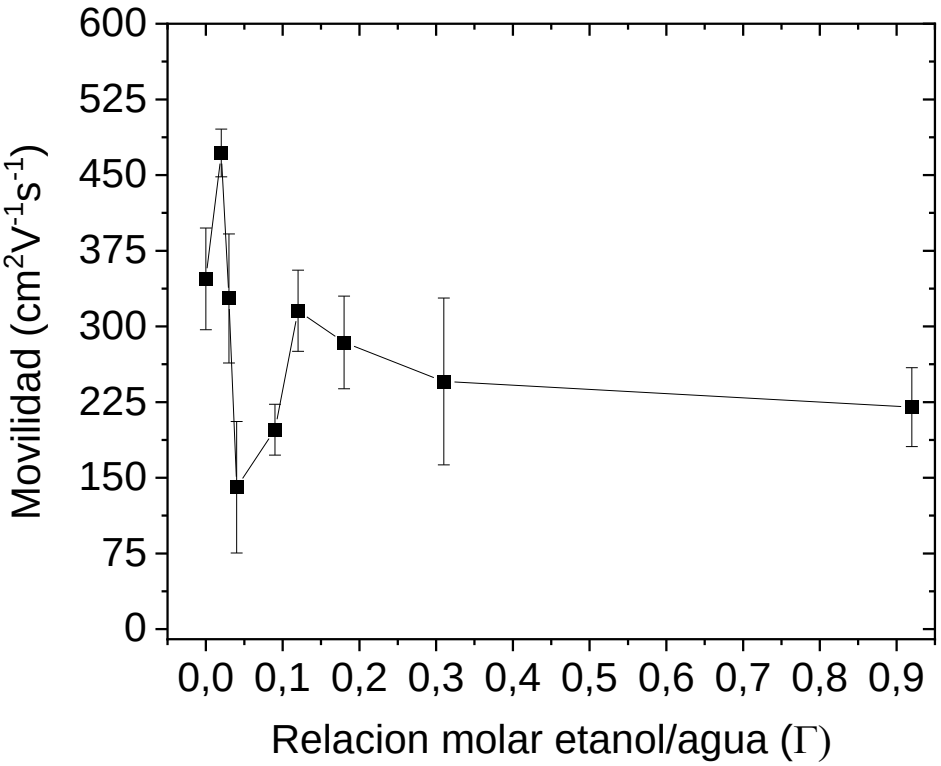


FIGURA LVI. Movilidad eléctrica en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora.

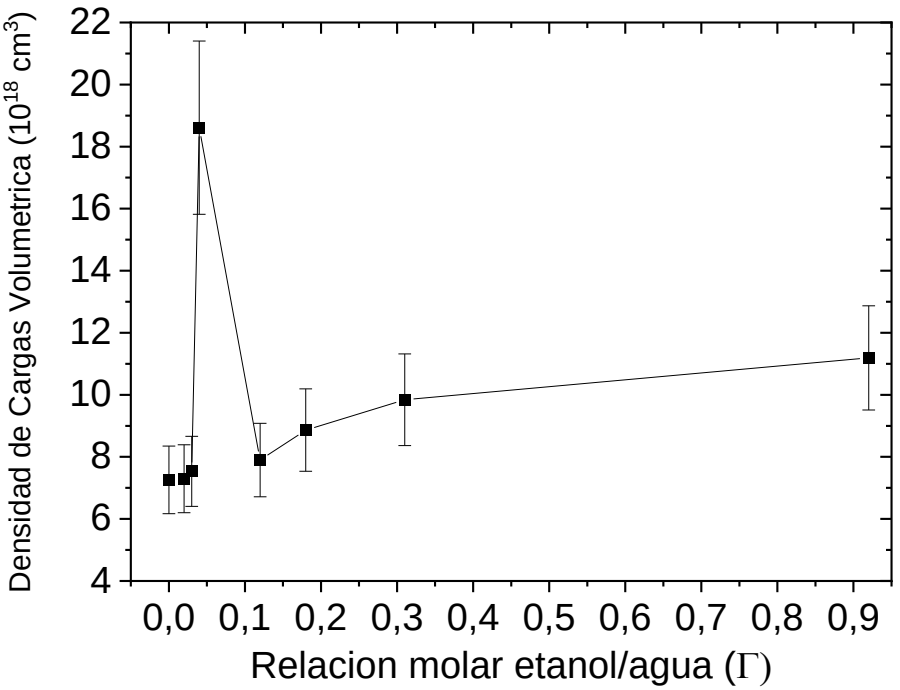


FIGURA LVII. Densidad de carga volumétrica en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora.

C. Caracterización fotoelectroquímica

En este apartado se presentan y analizan los resultados de la caracterización fotoelectroquímica tanto de las películas de nanovarillas de ZnO como de las DSSC fabricadas utilizando las películas de nanovarillas de ZnO como fotoanodos.

1) Caracterización fotoelectroquímica de las películas de nanovarillas de ZnO

La Figura LVIIIII exhibe la densidad de fotocorriente generada en función a la longitud de onda de la fuente de radiación, claramente se observa un pico alrededor de 390 nm, para todas las muestras, siendo las de mayor fotocorriente las primeras 5 muestras.

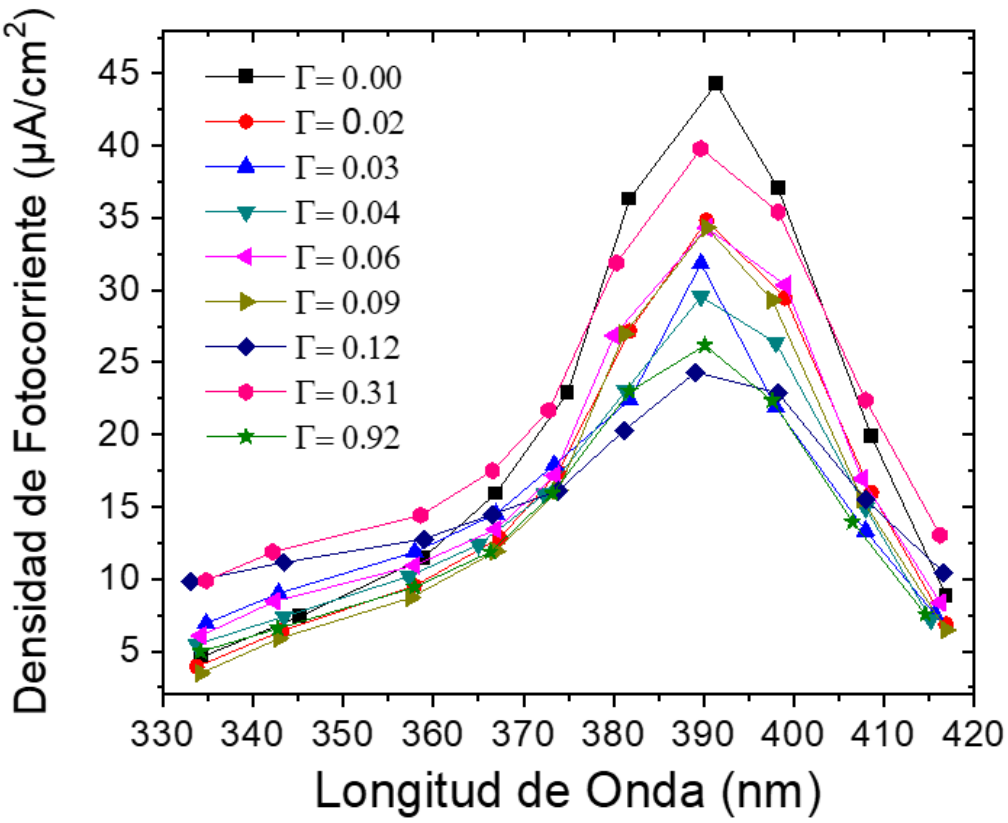


FIGURA LIX. Densidad de fotocorriente en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora.

Los mayores valores de fotocorriente encontrados en las primeras cinco muestras se debe principalmente a que mientras menor sea la razón etanol-agua (Γ) de la solución precursora, las nanovarillas crecen en forma más uniforme aumentando el número de varillas en una determinada área y por lo tanto aumentando el área superficial.

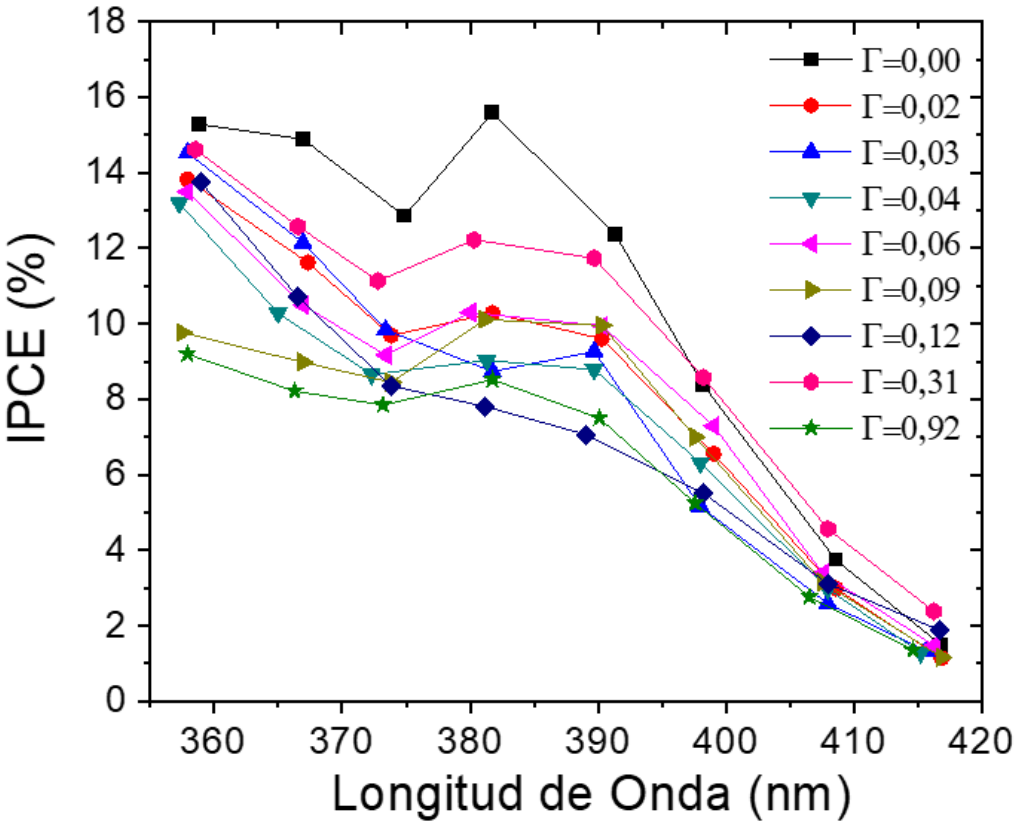


FIGURA LX. IPCE de las películas de nanovarillas de ZnO en función de relación molar etanol/agua de la solución precursora.

Las curvas IPCE obtenidas para las distintas películas delgadas de nanovarillas de ZnO en función de la relación molar etanol-agua (Γ) se muestran en la Figura LXI. Todas las curvas muestran características similares, en general el IPCE de las películas inicialmente se incrementa hasta alcanzar su valor máximo para luego disminuir con el incremento de Γ, siendo las de mayor IPCE las muestras con Γ = 0,0, 0,02, 0,09; el máximo IPCE encontrado fue de 15,5% y corresponde a Γ = 0,0. Todas las muestras tienen el máximo IPCE en 380 nm.

2) Caracterización fotoelectroquímica de las DSSC

La Figura LXII. exhibe las curvas I-V de las DSSC fabricadas usando como fotoanodos películas de nanovarillas de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por rociado pirolítico de soluciones precursoras con distintas razones molar etanol-agua (Γ).

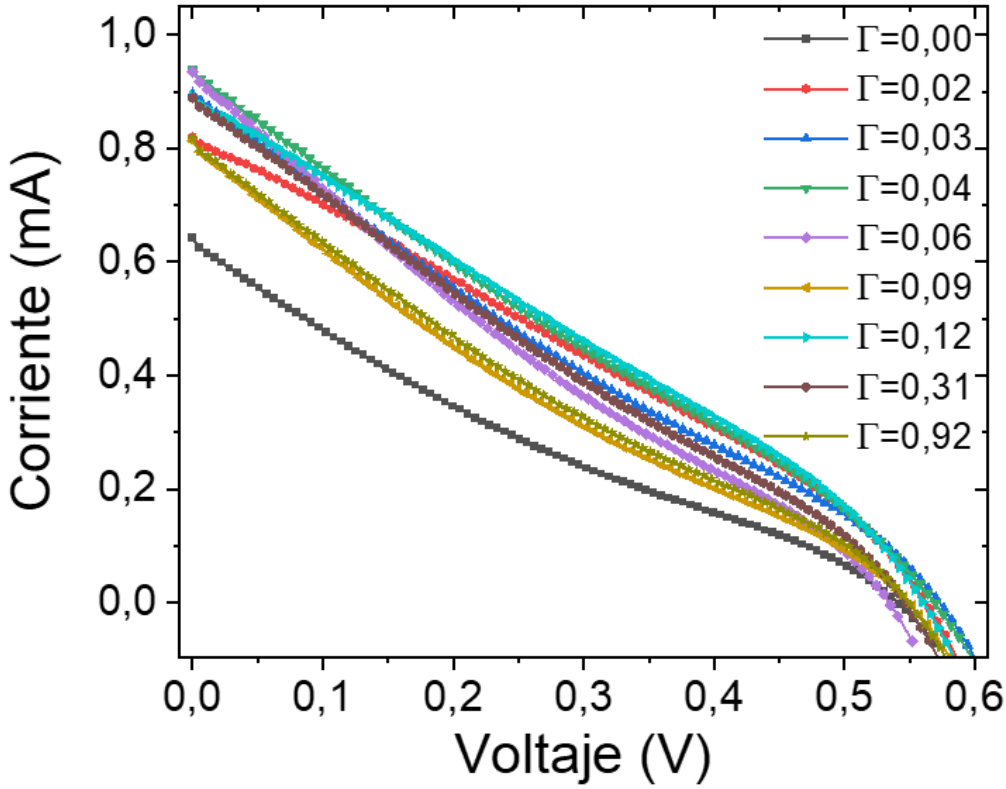


FIGURA LXIII. Curvas I-V de las DSSC usando como fotoanodos películas de nanovarillas de ZnO

Podemos observar que todas las curvas tienen el mismo comportamiento. Además que el valor de voltaje de circuito abierto (V_{OC}) para todas las DSSC fabricadas es casi el mismo, esto es debido a que V_{OC} está determinado únicamente por la diferencia de potencial entre el borde de la banda de Fermi y el potencial de par redox, en nuestro caso un par redox interhalógeno, y a que no se ve afectado por la resistencia en serie porque el flujo de corriente es cero

cuando se mide el V_{OC}. La principal diferencia en las curvas I-V se observa en la corriente de cortocircuito, I_{SC}. La Figura LXIV muestra la variación de I_{SC} en función de Γ, en la cual se observa un incremento inicial de I_{SC} desde 0,642 mA para Γ = 0,0 hasta alcanzar el máximo valor de 0,94 mA para Γ = 0,04 para luego ir disminuyendo conforme Γ aumenta. Esta mejora inicial de I_{SC} lo podemos atribuir a una mejor adsorción de colorante en los fotoánodos. La carga de colorante mejorada ayuda a captar más luz solar, lo que genera una mayor corriente de cortocircuito lo que a su vez mejora la eficiencia de las DSSC. Las nanovarillas de las películas con menor Γ tiene los diámetros más pequeños, por lo que resulta que tienen más espacios entre libres ellos, estos espacios podrían haber permitido una mayor absorción de las moléculas de tinte, lo que mejora la eficiencia general del dispositivo DSSC.

TABLA VII
Características de las DSSC basadas en películas de nanovarillas de ZnO como fotoanodos.

Γ	V_{OC} (V)	n (%)	I_{SC} (mA)	FF	I_{SC}/A (mA/cm^2)	P_{max}(mW)
0	0,541	0,23	0,642	0,21	2.005	0,072
0,02	0,563	0,41	0,82	0,28	2.562	0,131
0,03	0,573	0,38	0,896	0,24	2,8	0,121
0,04	0,57	0,42	0,94	0,25	2,934	0,134
0,06	0,534	0,35	0,935	0,22	2,922	0,111
0,09	0,55	0,3	0,813	0,21	2,54	0,095
0,12	0,561	0,4	0,892	0,28	2,787	0,139
0,31	0,55	0,4	0,89	0,24	2,78	0,117
0,92	0,55	0,31	0,82	0,22	2,56	0,099

La Figura LXV muestra la variación de la eficiencia y Corriente en corto circuito de las DSSC usando como fotoánodo películas de nanovarillas de ZnO. Se observa que ambos parámetros tienen el mismo comportamiento. La mayor eficiencia obtenida fue de solo 0,42% y corresponde a DSSC fabricada usando como

fotoánodo películas de nanovarillas de ZnO crecidas a partir de semillas depositadas por rociado pirolítico una solución precursora con Γ=0,04. La baja eficiencia puede explicarse por la baja transmitancia de las películas de nanovarillas de ZnO de alrededor de 17% a 550 nm e inferiores al 68% para longitudes de onda en el infrarrojo cercano [50], como claramente se muestra en la Tabla V, lo cual reduce la intensidad de la luz incidente en el colorante D35. La menor intensidad de la luz incidente da como resultado una menor cantidad de electrones al excitar las moléculas de colorante absorbidas en las nanovarillas de ZnO. Los electrones inyectados desde las moléculas del colorante que se difunden a través de la banda de conducción de ZnO hacia el FTO también disminuirán al disminuir la intensidad de la luz incidente lo que produce una baja eficiencia.

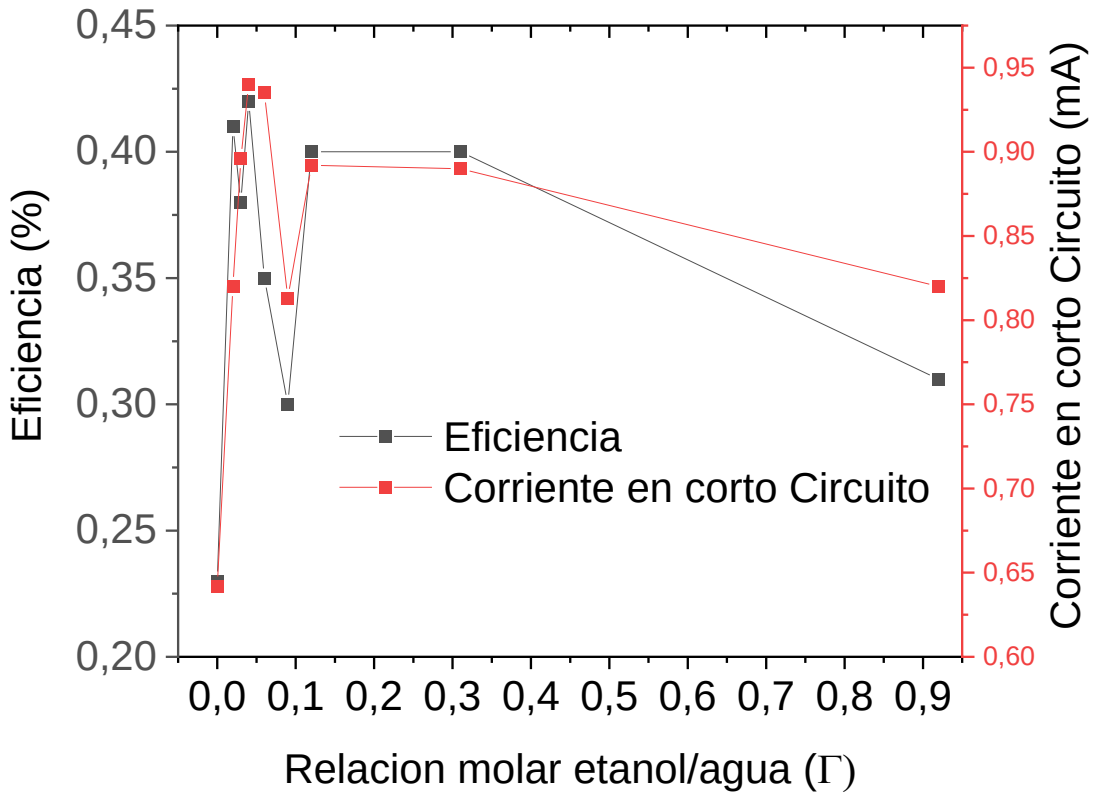


FIGURA LXVI. Eficiencia y Corriente en corto circuito de las DSSC usando como fotoanodos películas de nanovarillas de ZnO

El IPCE en función de la longitud de onda de la irradiación monocromática de las DSSC fabricadas se muestran en la Figura LXVII. El IPCE máximo obtenido fue del 93% para la DSSC fabricada a partir de NRs de ZnO cuya capa semilla se depositó a partir de una solución precursora con una relación molar r=0,04. Todos los espectros IPCE muestran un pico a 440 en cual coincide con el máximo de absorción del tinte utilizado [71]. Adicionalmente, se puede observar un hombro en 390 nm relacionado con el máximo del IPCE de las películas de nanovarillas de ZnO puros.

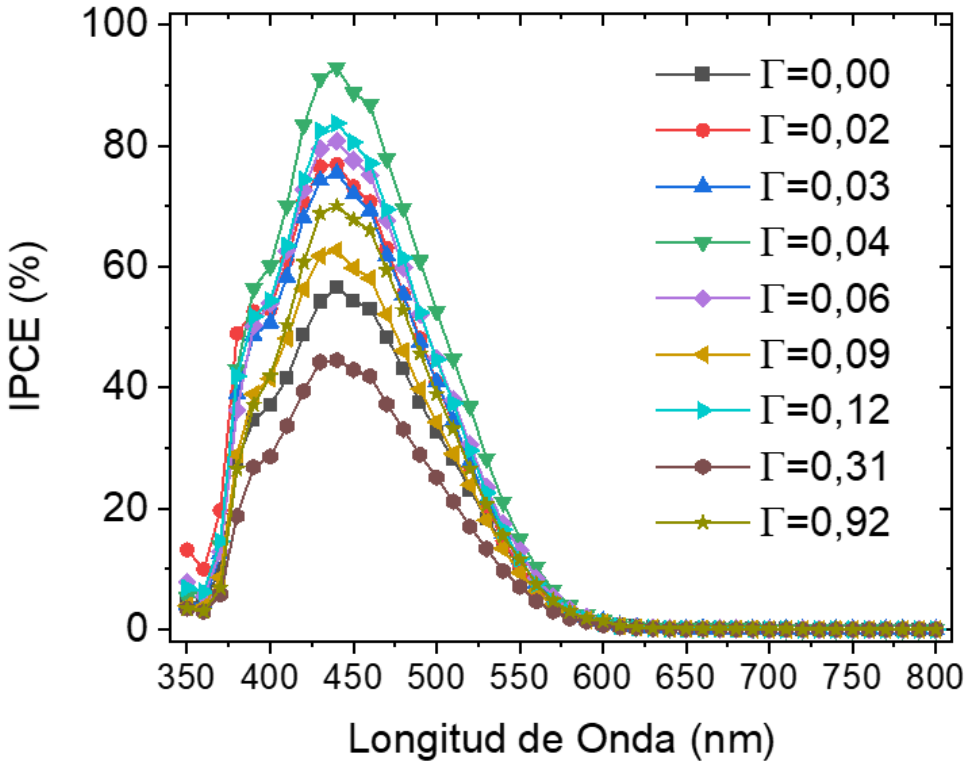


FIGURA LXVIII. IPCE de las DSSC usando como fotoanodos películas de nanovarillas de ZnO

V. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis muestran claramente que las características morfológicas y propiedades fotoelectroquímicas de las películas de nanovarillas de ZnO y de las DSSC fabricadas se ven significativamente afectadas por la razón molar etanol/agua (Γ) de la solución precursora empleada para generar la capa de semillas por medio de técnica de rociado pirolítico. Adicionalmente, llegamos a las siguientes conclusiones:

- El diámetro promedio de las nanovarillas alcanza un mínimo en el intervalo de Γ entre 0,02 y 0,06, y aumentan conforme Γ aumenta hasta 0,92.
- La resistencia de lámina (R_S) de las películas de nanovarillas varían en el rango de 14,4 – 16,5 Ω/Sqr. La variación de Rs en función Γ de sigue un comportamiento similar al descrito para el diámetro promedio de las nanovarillas, es decir luego de una disminución inicial, en la cual alcanza el mínimo para Γ=0,03, Rs se incrementa conforme Γ se incrementa.
- La resistividad de las películas de nanovarillas alcanza el mínimo valor de 1,81 Ω.cm para Γ=0,02, para luego incrementar conforme Γ se incrementa. El valor máximo de resistividad encontrado fue de 2,8 Ω.cm para Γ=0,06 que se corresponde con una de las películas de mayor espesor.
- Tanto la variación de la movilidad como la densidad de portadores de carga en función Γ tienen un crecimiento inicial hasta alcanzar un máximo para luego disminuir conforme Γ aumente. La máxima movilidad encontrada fue de 471,9 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ para Γ=0,02. La máxima densidad de portadores de carga, electrones para todas las películas, es de 18,6 10^{18} cm^3 para la muestra con Γ=0,04.
- Las curvas IPCE para todas las muestras de películas de nanovarillas tienen características similares, todas con un máximo alrededor de 380 nm. Las

películas de mayor IPCE son las muestras con Γ = 0,0, 0,02, 0,09; el máximo IPCE encontrado fue de 15,5% y corresponde a Γ = 0,0.

- En el caso de las DSSC fabricadas usando como fotoanodos las películas de nanovarillas de ZnO con diferentes Γ. Encontramos que el valor de voltaje de circuito abierto (V_{OC}) para todas las DSSC fabricadas es casi el mismo valor de aproximadamente 0,6 v. La corriente de cortocircuito, I_{SC}, muestra un incremento inicial de I_{SC} desde 0,642 mA para Γ = 0,0 hasta alcanzar el máximo valor de 0,94 mA para Γ = 0,04 para luego ir disminuyendo conforme Γ aumenta.
- La mayor eficiencia de las DSSC obtenida fue de solo 0,42% y corresponde a DSSC fabricada usando como fotoánodo películas de nanovarillas de ZnO con Γ=0,04.
- El máximo IPCE de las DSSC obtenido fue del 93% para la DSSC fabricada con Γ =0,04. Todos los espectros IPCE muestran un pico en 440 nm el cual coincide con el máximo de absorción del tinte utilizado.

VI. Recomendaciones

En este trabajo de investigación se analizó el efecto de las características morfológicas y propiedades fotoelectroquímicas de las películas de nanovarillas de ZnO usadas como fotoanodos en la fabricación celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) encontrado que la mayor eficiencia de las DSSC obtenida fue de solo 0,42% lo que .

- Evaluar el efecto del empleo de Fotoánodos con otras morfologías del material activo de ZnO como nanotubo o nanohilos de ZnO en la eficiencia de las DSSC.
- Analizar las muestras por espectroscopia de impedancia.
- Analizar las muestras mediante XPS para la identificación del estado químico y la estructura electrónica de los compuestos utilizados.
- Optimizar las propiedades fotoelectroquímicas de las películas de nanovarillas de ZnO
- Evaluar otros colorantes.

VII. Referencias bibliográficas

[1] F. Diner, “The analysis on photovoltaic electricity generation status, potential and policies of the leading countries in solar energy,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 1, pp. 713–720, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.RSER.2010.09.026.

[2] Z. T. Mirza, T. Anderson, J. Seadon, and A. Brent, “A thematic analysis of the factors that influence the development of a renewable energy policy,” *Renewable Energy Focus*, vol. 49, p. 100562, Jun. 2024, doi: 10.1016/J.REF.2024.100562.

[3] B. O’Regan and M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films,” *Nature 1991 353:6346*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991, doi: 10.1038/353737a0.

[4] A. Omar, M. S. Ali, and N. Abd Rahim, “Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO2-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review,” *Solar Energy*, vol. 207, pp. 1088–1121, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.SOLENER.2020.07.028.

[5] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. I. Fujisawa, and M. Hanaya, “Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 88, pp. 15894–15897, Oct. 2015, doi: 10.1039/C5CC06759F.

[6] P. S. Saud *et al.*, “Dye-sensitized solar cells: Fundamentals, recent progress, and Optoelectrical properties improvement strategies,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 150, p. 115242, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2024.115242.

[7] J. M. Ji, H. Zhou, Y. K. Eom, C. H. Kim, and H. K. Kim, “14.2% Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells by Co-sensitizing Novel Thieno[3,2-b]indole-Based

Organic Dyes with a Promising Porphyrin Sensitizer," *Adv Energy Mater*, vol. 10, no. 15, p. 2000124, Apr. 2020, doi: 10.1002/AENM.202000124.

[8] Y. Nam, J. H. Lim, K. C. Ko, and J. Y. Lee, "Photocatalytic activity of TiO2 nanoparticles: a theoretical aspect," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 23, pp. 13833–13859, Jun. 2019, doi: 10.1039/C9TA03385H.

[9] K. Ozawa *et al.*, "Electron-hole recombination time at TiO2 single-crystal surfaces: Influence of surface band bending," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 11, pp. 1953–1957, Jun. 2014, doi: 10.1021/JZ500770C/SUPPL_FILE/JZ500770C_SI_001.PDF.

[10] Q. Zhang and C. Li, "High Temperature Stable Anatase Phase Titanium Dioxide Films Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition", doi: 10.3390/nano10050911.

[11] P. Periyat, B. Naufal, and S. G. Ullattil, "A Review on High Temperature Stable Anatase TiO2 Photocatalysts," *Materials Science Forum*, vol. 855, pp. 78–93, 2016, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.855.78.

[12] R. Vittal and K. C. Ho, "Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 920–935, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2016.11.273.

[13] E. M. Kaidashev *et al.*, "High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition," *Appl Phys Lett*, vol. 82, no. 22, pp. 3901–3903, Jun. 2003, doi: 10.1063/1.1578694.

[14] N. A. Karim, U. Mehmood, H. F. Zahid, and T. Asif, "Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)," *Solar Energy*, vol. 185, pp. 165–188, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.SOLENER.2019.04.057.

[15] F. Huang, D. Chen, X. L. Zhang, R. A. Caruso, and Y. B. Cheng, "Dual-Function Scattering Layer of Submicrometer-Sized Mesoporous TiO2 Beads

for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 20, no. 8, pp. 1301–1305, Apr. 2010, doi: 10.1002/ADFM.200902218.

[16] T. T. T. Pham, N. Mathews, Y. M. Lam, and S. Mhaisalkar, "Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells with Mesoporous–Macroporous TiO2 Photoanode Obtained Using ZnO Template," *J Electron Mater*, vol. 46, no. 6, pp. 3801–3807, Jun. 2017, doi: 10.1007/S11664-017-5307-1/METRICS.

[17] P. M. Sommeling *et al.*, "Influence of a TiCl4 Post-Treatment on Nanocrystalline TiO2 Films in Dye-Sensitized Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 39, pp. 19191–19197, Oct. 2006, doi: 10.1021/JP061346K.

[18] A. Wibowo *et al.*, "ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications," *RSC Adv*, vol. 10, no. 70, pp. 42838–42859, Nov. 2020, doi: 10.1039/D0RA07689A.

[19] W. C. Chang, C. H. Lee, W. C. Yu, and C. M. Lin, "Optimization of dye adsorption time and film thickness for efficient ZnO dye-sensitized solar cells with high at-rest stability," *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, Dec. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-688/FIGURES/7.

[20] M. Giannouli, K. Govatsi, G. Syrrokostas, S. N. Yannopoulos, and G. Leftheriotis, "Factors Affecting the Power Conversion Efficiency in ZnO DSSCs: Nanowire vs. Nanoparticles," *Materials 2018, Vol. 11, Page 411*, vol. 11, no. 3, p. 411, Mar. 2018, doi: 10.3390/MA11030411.

[21] V. Manthina, J. P. Correa Baena, G. Liu, and A. G. Agrios, "ZnO-TiO2 nanocomposite films for high light harvesting efficiency and fast electron transport in dye-sensitized solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 45, pp. 23864–23870, Nov. 2012, doi: 10.1021/JP304622D/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2012-04622D_0012.GIF.

[22] N. Sakai, R. Usui, and T. N. Murakami, “Optimum Particle Size of ZnO for Dye-sensitized Solar Cells,” *https://doi.org/10.1246/cl.130315*, vol. 42, no. 8, pp. 810–812, Jun. 2013, doi: 10.1246/CL.130315.

[23] K. Virkki, E. Tervola, M. Ince, T. Torres, and N. V. Tkachenko, “Comparison of electron injection and recombination on TiO2 nanoparticles and ZnO nanorods photosensitized by phthalocyanine,” *R Soc Open Sci*, vol. 5, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.1098/RSOS.180323.

[24] M. Ragam, N. Sankar, and K. Ramachandran, “Charge Transport in 1-D Nanostructured CdS Dye Sensitized Solar Cell,” *Journal of Nanoscience*, vol. 2013, pp. 1–7, Sep. 2013, doi: 10.1155/2013/167517.

[25] M. S. Akhtar, M. A. Khan, M. S. Jeon, and O. B. Yang, “Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells,” *Electrochim Acta*, vol. 53, no. 27, pp. 7869–7874, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2008.05.055.

[26] S. Ameen, M. S. Akhtar, H. K. Seo, Y. S. Kim, and H. S. Shin, “Influence of Sn doping on ZnO nanostructures from nanoparticles to spindle shape and their photoelectrochemical properties for dye sensitized solar cells,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 187, pp. 351–356, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.01.097.

[27] L. Bahadur and S. Kushwaha, “Structural and optical properties of tripod-like ZnO thin film and its application in dye-sensitized solar cell,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, no. 7, pp. 2001–2008, Jul. 2013, doi: 10.1007/S10008-013-2053-Z/METRICS.

[28] T. H. Lee, H. J. Sue, and X. Cheng, “Solid-state dye-sensitized solar cells based on zno nanoparticle and nanorod array hybrid photoanodes,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, Sep. 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-517/TABLES/2.

[29] C. Y. Jiang, X. W. Sun, G. Q. Lo, D. L. Kwong, and J. X. Wang, “Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode,” *Appl Phys Lett*, vol. 90, no. 26, Jun. 2007, doi: 10.1063/1.2751588/333767.

[30] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, and R. P. H. Chang, “Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 5, pp. 1001–1006, Mar. 2005, doi: 10.1021/CM048144Q/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM048144QN00001.GIF.

[31] O. Lupan, V. M. Guérin, L. Ghimpu, I. M. Tiginyanu, and T. Pauporté, “Nanofibrous-like ZnO layers deposited by magnetron sputtering and their integration in dye-sensitized solar cells,” *Chem Phys Lett*, vol. 550, pp. 125–129, Oct. 2012, doi: 10.1016/J.CPLETT.2012.08.071.

[32] C. P. Lee *et al.*, “Zinc oxide-based dye-sensitized solar cells with a ruthenium dye containing an alkyl bithiophene group,” *J Power Sources*, vol. 246, pp. 1–9, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.05.101.

[33] Y. Shi *et al.*, “Solid-State Synthesis of ZnO Nanostructures for Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiencies up to 6.46%,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 32, pp. 4413–4419, Aug. 2013, doi: 10.1002/ADMA.201301852.

[34] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, and Z. L. Wang, “Large-Scale Synthesis of Six-Nanometer-Wide ZnO Nanobelts,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 26, pp. 8773–8777, Jul. 2004, doi: 10.1021/JP048482E.

[35] J. Song and S. Lim, “Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 2, pp. 596–600, Jan. 2006, doi: 10.1021/JP0655017.

[36] L. Guo and L. L. Kerr, “GROWTH OF ANTIMONY DOPED ZnO FIBER AND ITS APPLICATION IN DYE SENSITIZED SOLAR CELLS,”

https://doi.org/10.1142/S179360471000141X, vol. 3, no. 4, pp. 279–283, Nov. 2011, doi: 10.1142/S179360471000141X.

[37] L. Xu, Q. Chen, and D. Xu, “Hierarchical ZnO Nanostructures Obtained by Electrodeposition,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 31, pp. 11560–11565, Aug. 2007, doi: 10.1021/JP071536A.

[38] W. Zhang, R. Zhu, X. Liu, B. Liu, and S. Ramakrishna, “Facile construction of nanofibrous ZnO photoelectrode for dye-sensitized solar cell applications,” *Appl Phys Lett*, vol. 95, no. 4, Jul. 2009, doi: 10.1063/1.3193661/897483.

[39] B. Liu and H. C. Zeng, “Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm,” *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 15, pp. 4430–4431, Apr. 2003, doi: 10.1021/JA0299452/SUPPL_FILE/JA0299452SI20030228_061011.PDF.

[40] M. M. Rusu *et al.*, “Impact of drying procedure on the morphology and structure of TiO2 xerogels and the performance of dye sensitized solar cells,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 81, no. 3, pp. 693–703, Mar. 2017, doi: 10.1007/S10971-016-4237-3/METRICS.

[41] R. Selvapriya, J. Mayandi, V. Ragavendran, V. Sasirekha, J. Vinodhini, and J. M. Pearce, “Dual morphology titanium dioxide for dye sensitized solar cells,” *Ceram Int*, vol. 45, no. 6, pp. 7268–7277, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.01.008.

[42] S. Pace *et al.*, “Optimization of 3D ZnO brush-like nanorods for dye-sensitized solar cells,” *RSC Adv*, vol. 8, no. 18, pp. 9775–9782, Mar. 2018, doi: 10.1039/C7RA13128C.

[43] A. K. Yahya and S. B. Sasongko, “Characterization of dye-sensitized solar cell (DSSC) with acid treatment by HNO3 in mangosteen peel dye,” *AIP Conf Proc*, vol. 2202, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1063/1.5141740/962398.

[44] M. Ramya, T. K. Nideep, V. P. N. Nampoori, and M. Kailasnath, “Solvent assisted evolution and growth mechanism of zero to three dimensional ZnO nanostructures for dye sensitized solar cell applications,” *Scientific Reports 2021 11:1*, vol. 11, no. 1, pp. 1–14, Mar. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-85701-9.

[45] A. Ejaz, J. H. Han, and R. Dahiya, “Influence of solvent molecular geometry on the growth of nanostructures,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 570, pp. 322–331, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JCIS.2020.02.117.

[46] A. Ali, S. Ambreen, R. Javed, S. Tabassum, I. ul Haq, and M. Zia, “ZnO nanostructure fabrication in different solvents transforms physio-chemical, biological and photodegradable properties,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 74, pp. 137–145, May 2017, doi: 10.1016/J.MSEC.2017.01.004.

[47] J. Rodríguez *et al.*, “The role of seeding in the morphology and wettability of ZnO nanorods films on different substrates,” *Appl Surf Sci*, vol. 279, pp. 197–203, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.APSUSC.2013.04.069.

[48] L. Sanchez *et al.*, “Influence of pyrolytic seeds on ZnO nanorod growth onto rigid substrates for photocatalytic abatement of Escherichia coli in water,” *Water Supply*, vol. 14, no. 6, pp. 1087–1094, Dec. 2014, doi: 10.2166/WS.2014.068.

[49] L. Sanchez *et al.*, “Synthesis and characterization of ZnO nanorod films on PET for photocatalytic disinfection of water,” *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 18, no. 2, pp. 246–252, Jul. 2015, doi: 10.1515/JAOTS-2015-0210/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

[50] J. Rodríguez *et al.*, “Influence of the spray pyrolysis seeding and growth parameters on the structure and optical properties of ZnO nanorod arrays,”

Mater Chem Phys, vol. 151, pp. 378–384, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.12.013.

[51] V. A. Coleman and C. Jagadish, “Basic Properties and Applications of ZnO,” *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, pp. 1–20, Jan. 2006, doi: 10.1016/B978-008044722-3/50001-4.

[52] Q. Zhao *et al.*, “Enhanced field emission from ZnO nanorods via thermal annealing in oxygen,” *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 3, pp. 1–3, Jan. 2006, doi: 10.1063/1.2166483/117842.

[53] S.-Y. Chu, T.-Y. Chen, and W. Water, “Deposition of preferred-orientation ZnO films on the ceramic substrates and its application for surface acoustic wave filters,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 22, no. 4, pp. 1087–1092, Jul. 2004, doi: 10.1116/1.1738653.

[54] S. K. Kim, S. Y. Jeong, and C. R. Cho, “Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO2/Si substrate by annealing,” *Appl Phys Lett*, vol. 82, no. 4, pp. 562–564, Jan. 2003, doi: 10.1063/1.1536253.

[55] A. B. M. Almamun Ashrafi *et al.*, “Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers,” *Appl Phys Lett*, vol. 76, no. 5, pp. 550–552, Jan. 2000, doi: 10.1063/1.125851.

[56] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, “New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide,” *Science (1979)*, vol. 137, no. 3534, pp. 993–993, Sep. 1962, doi: 10.1126/SCIENCE.137.3534.993.A.

[57] M. F. Malek, N. Zakaria, M. Z. Sahdan, M. H. Mamat, Z. Khusaimi, and M. Rusop, “Electrical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique,” *2010 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications, ICEDSA 2010 - Proceedings*, pp. 384–387, 2010, doi: 10.1109/ICEDSA.2010.5503037.

[58] D. P. Norton *et al.*, “ZnO: growth, doping & processing,” *Materials Today*, vol. 7, no. 6, pp. 34–40, Jun. 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00287-1.

[59] M. Zaharescu *et al.*, “ZnO based transparent conductive oxide films with controlled type of conduction,” *Thin Solid Films*, vol. 571, no. P3, pp. 727–734, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.TSF.2014.02.090.

[60] B. Chavillon *et al.*, “P-type nitrogen-doped ZnO nanoparticles stable under ambient conditions,” *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 1, pp. 464–470, Jan. 2012, doi: 10.1021/JA208044K/SUPPL_FILE/JA208044K_SI_001.PDF.

[61] J. Pütz, S. Heusing, and M. A. Aegerter, “Characterization of Electrical Properties,” *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 1–30, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-19454-7_52-1.

[62] Y. H. You, M. K. Kim, B. C. Lee, and J. Hwang, “Electrical characterization of ZnO-based thin film nanodiodes fabricated through atomic layer deposition: Effect of electron beam irradiation on interfacial property,” *Ceram Int*, vol. 40, no. 3, pp. 4383–4388, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2013.08.109.

[63] S. L. Patil, M. A. Chougule, S. G. Pawar, B. T. Raut, S. Sen, and V. B. Patil, “New process for synthesis of ZnO thin films: Microstructural, optical and electrical characterization,” *J Alloys Compd*, vol. 509, no. 41, pp. 10055–10061, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2011.08.030.

[64] J. C. Anderson, “Conduction in thin semiconductor films,” *http://dx.doi.org/10.1080/00018737000101121*, vol. 19, no. 79, pp. 311–338, Jan. 2006, doi: 10.1080/00018737000101121.

[65] W. Yang and J. Joo, “Resistivity improvement of Al-doped ZnO film by bipolar pulsed dc magnetron sputtering with high Ar flow rate,” *Current Applied Physics*, vol. 12, no. SUPPL.4, pp. S99–S103, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.CAP.2012.05.015.

[66] J. Meng, C. Lee, and Z. Li, “Adjustment methods of Schottky barrier height in one- and two-dimensional semiconductor devices,” *Sci Bull (Beijing)*, vol. 69, no. 9, pp. 1342–1352, May 2024, doi: 10.1016/J.SCIB.2024.03.003.

[67] D. K. Schroder, “Semiconductor material and device characterization,” p. 779, 2006, Accessed: Jul. 28, 2023. [Online]. Available: https://www.wiley.com/en-us/Semiconductor+Material+and+Device+Characterization%2C+3rd+Edition-p-9780471749080

[68] R. Sasikumar, S. Thirumalaisamy, B. Kim, and B. Hwang, “Dye-sensitized solar cells: Insights and research divergence towards alternatives,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 199, p. 114549, Jul. 2024, doi: 10.1016/J.RSER.2024.114549.

[69] R. Nur Iman, M. Younas, K. Harrabi, and A. Mekki, “A comprehensive review on advancements and optimization strategies in dye-sensitized solar cells: Components, characterization, stability and efficiency enhancement,” *Inorg Chem Commun*, vol. 165, p. 112488, Jul. 2024, doi: 10.1016/J.INOCHE.2024.112488.

[70] M. Quintana, J. Rodriguez, J. Solis, and W. Estrada, “The Influence of the Ethanol-water Molar Ratio in the Precursor Solution on Morphology and Photocatalytic Activity of Pyrolytic ZnO Films¶,” *Photochem Photobiol*, vol. 81, no. 4, pp. 783–788, Jul. 2005, doi: 10.1111/J.1751-1097.2005.TB01443.X.

[71] D. P. Hagberg *et al.*, “Symmetric and unsymmetric donor functionalization. comparing structural and spectral benefits of chromophores for dye-sensitized solar cells,” *J Mater Chem*, vol. 19, no. 39, pp. 7232–7238, Oct. 2009, doi: 10.1039/B911397P.

[72] M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, and L. Kloo, “Electrolytes for dye-sensitized solar cells based on interhalogen ionic salts and liquids,” *Inorg Chem*, vol. 46, no. 9, pp. 3566–3575, Apr. 2007, doi: 10.1021/ic062244b.

[73] F. Grifoni *et al.*, “Toward Sustainable, Colorless, and Transparent Photovoltaics: State of the Art and Perspectives for the Development of Selective Near-Infrared Dye-Sensitized Solar Cells,” *Adv Energy Mater*, vol. 11, no. 43, p. 2101598, Nov. 2021, doi: 10.1002/AENM.202101598.

Anexos

Anexo 1: Código para el control de la adquisición de voltajes y corrientes..... 1

Anexo 2: Código Matlab para la solución numérica de la ecuación de van der Pauw 6

Anexos

Anexo 1. Código para el control de la adquisición de voltajes y corrientes

HallEfect.ino

```
#include <C: \Metro.h>
// Asignando Pins de control para los Relays
int RL1 = 2;
int RL2 = 3;
int RL3 = 4;
int RL4 = 5;
int RL5 = 6;
int RL6 = 7;
int RL7 = 8;
// Variable controla la configuraciones de los Relays
int ModRelay = 0;
// Salida Voltaje
int out1 = 0;
// Se inicializa un temporizador en 1000ms
int Timer = 2000;
unsigned long TiempoMedida = 45000;
Metro serialMetro = Metro(TiempoMedida);

int Dato1 = 0;
int total1 = 0;
int Dato2 = 0;
int total2 = 0;
int I = 1;

int counter = 0;
int N = 20;

void setup() {
  // inicializar puerto serie
  Serial.begin(9600);

  pinMode(RL1, OUTPUT); // Se configuran los Reles de salida.
  pinMode(RL2, OUTPUT);
  pinMode(RL3, OUTPUT);
  pinMode(RL4, OUTPUT);
  pinMode(RL5, OUTPUT);
  pinMode(RL6, OUTPUT);
  pinMode(RL7, OUTPUT);
  digitalWrite(RL1, LOW);
  digitalWrite(RL2, LOW);
  digitalWrite(RL3, LOW);
  digitalWrite(RL4, LOW);
  digitalWrite(RL5, LOW);
```

HallEfect.ino

```
44    digitalWrite(RL6, LOW);
45    digitalWrite(RL7, LOW);
46    // change the resolution to 12 bits
47    analogReadResolution(12);
48
49  }
50
51  void loop() {
52    delay (Timer);
53    switch (ModRelay) {
54      case 0:
55        // Corriente: I12; Voltaje: V43
56        digitalWrite(RL1, LOW);
57        digitalWrite(RL2, LOW);
58        digitalWrite(RL3, LOW);
59        digitalWrite(RL4, HIGH);
60        digitalWrite(RL5, HIGH);
61        digitalWrite(RL6, HIGH);
62        digitalWrite(RL7, LOW);
63        delay (Timer);
64
65        // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
66        while (serialMetro.check() == 0) {
67          // leer pines
68          PromedioVolt(20, 1);
69        }
70        ModRelay ++;
71        break;
72
73      case 1:
74        // Corriente: I23; Voltaje: V14
75        digitalWrite(RL1, HIGH);
76        digitalWrite(RL2, LOW);
77        digitalWrite(RL3, HIGH);
78        digitalWrite(RL4, LOW);
79        digitalWrite(RL5, LOW);
80        digitalWrite(RL6, HIGH);
81        digitalWrite(RL7, LOW);
82        delay (Timer);
83
84        // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
85        while (serialMetro.check() == 0) {
86          // leer pines
87          PromedioVolt(20, 2);
88        }
89        ModRelay ++;
90        break;
```

HallEfect.ino

```
91      case 2:
92        // Corriente: I34; Voltaje: V21
93        digitalWrite(RL1, LOW);
94        digitalWrite(RL2, HIGH);
95        digitalWrite(RL3, HIGH);
96        digitalWrite(RL4, HIGH);
97        digitalWrite(RL5, LOW);
98        digitalWrite(RL6, LOW);
99        digitalWrite(RL7, LOW);
100       delay (Timer);
101
102       // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
103       while (serialMetro.check() == 0) {
104         // leer pines
105         PromedioVolt(20, 3);
106       }
107       ModRelay ++;
108       break;
109
110     case 3:
111       // Corriente: I41; Voltaje: V32
112       digitalWrite(RL1, HIGH);
113       digitalWrite(RL2, HIGH);
114       digitalWrite(RL3, LOW);
115       digitalWrite(RL4, LOW);
116       digitalWrite(RL5, HIGH);
117       digitalWrite(RL6, LOW);
118       digitalWrite(RL7, LOW);
119       delay (Timer);
120
121       // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
122       while (serialMetro.check() == 0) {
123         // leer pines
124         PromedioVolt(20, 4);
125       }
126       ModRelay ++;
127       break;
128
129     case 4:
130       // Corriente: I14; Voltaje: V23
131       digitalWrite(RL1, LOW);
132       digitalWrite(RL2, LOW);
133       digitalWrite(RL3, HIGH);
134       digitalWrite(RL4, HIGH);
135       digitalWrite(RL5, LOW);
136       digitalWrite(RL6, HIGH);
137       digitalWrite(RL7, LOW);
```

HallEfect.ino

```
138       delay (Timer);
139       // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
140       while (serialMetro.check() == 0) {
141         // leer pines
142         PromedioVolt(20, 5);
143       }
144       ModRelay ++;
145       break;
146
147     case 5:
148       // Corriente: I43; Voltaje: V12
149       digitalWrite(RL1, HIGH);
150       digitalWrite(RL2, HIGH);
151       digitalWrite(RL3, HIGH);
152       digitalWrite(RL4, LOW);
153       digitalWrite(RL5, LOW);
154       digitalWrite(RL6, LOW);
155       digitalWrite(RL7, LOW);
156       delay (Timer);
157
158       // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
159       while (serialMetro.check() == 0) {
160         // leer pines
161         PromedioVolt(20, 6);
162       }
163       ModRelay ++;
164       break;
165
166     case 6:
167       // Corriente: I32; Voltaje: V41
168       digitalWrite(RL1, LOW);
169       digitalWrite(RL2, HIGH);
170       digitalWrite(RL3, LOW);
171       digitalWrite(RL4, HIGH);
172       digitalWrite(RL5, HIGH);
173       digitalWrite(RL6, LOW);
174       digitalWrite(RL7, LOW);
175       delay (Timer);
176
177       // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
178       while (serialMetro.check() == 0) {
179         // leer pines
180         PromedioVolt(20, 7);
181       }
182       ModRelay ++;
183       break;
184     case 7:
```

HallEfect.ino

```
185       // Corriente: I21; Voltaje: V34
186       digitalWrite(RL1, HIGH);
187       digitalWrite(RL2, LOW);
188       digitalWrite(RL3, LOW);
189       digitalWrite(RL4, LOW);
190       digitalWrite(RL5, HIGH);
191       digitalWrite(RL6, HIGH);
192       digitalWrite(RL7, LOW);
193       delay (Timer);
194
195       // Verificando si SerialMetro ha pasado su intervalo de tiempo.
196       while (serialMetro.check() == 0) {
197         // leer pines
198         PromedioVolt(20, 8);
199       }
200       ModRelay ++;
201       break;
202
203     default:
204       if (ModRelay > 7)
205         ModRelay = 0;
206   }
207
208 }
209 // Funcion para determinar el promedio de N valore analogicos leeidos
210 void PromedioVolt(int N, int I) {
211   // read analog input pin 0
212   int reading01 = analogRead(A0);
213   int reading02 = analogRead(A1);
214   if (reading01 > 0 && reading02 > 0 && reading01 < 4096 && reading02 < 4096) {
215     // add the reading to the total
216     total1 = total1 + reading01;
217     total2 = total2 + reading02;
218     // incrementing the counter
219     counter = counter + 1;
220     // if have already been done 10 readings...
221     if (counter >= N) {
222       // set the counter to 0
223       counter = 0;
224       // calculate the average
225       int average1 = total1 / N;
226       int average2 = total2 / N;
227       // send it to the serial port (as ASCII digits)
228       Serial.print(I, DEC);
229       Serial.print("\t");
230       Serial.print(average1 * 3.3 * 1000 / 4096, DEC);
231       Serial.print("\t");
232       Serial.println(average2 * 3.3 * 1000 / 4096, DEC);
233
234       // set the total to 0
235       total1 = 0;
236       total2 = 0;
237     }
238   }
239   // wait 50 ms for next reading
240   delay(50);
241 }
```

Anexo 2. Código Matlab para la solución numérica de la ecuación de van der Pauw

NumericVanDerPauw.m

```
% Solución numérica de la ecuación de Van Der Pauw
% Lectura de puerto serial de Corriente-Voltaje
% Enviados a 9600 Bauds por la placa  Arduino
% Luis Sanchez
close all; clear all; clc;
delete(instrfind({'Port'},{'COM10'}));
Pserial=serial('COM10','BaudRate',9600);
fopen(Pserial);
Data = [];
Modo = 1;
suma = 0;
while (Modo <= 8)
    Lectura = fscanf(Pserial,'%f');
    if (~isempty(Lectura))
        Modo = Lectura(1,1);
        B = Lectura';
        Data =  vertcat(Data,B);
    end
end
save('test.mat','Val')
fclose(Pserial);
delete(Pserial);
I1=0;I2=0;I3=0;I4=0;I5=0;I6=0;I7=0;I8=0;
V1=0;V2=0;V3=0;V4=0;V5=0;V6=0;V7=0;V8=0;
j=0;k=0;l=0;m=0;n=0;o=0;p=0;q=0;
for i=1:length(data)
   State = data (i,1);
   switch State
    case 1
          I1 = I1 + data(i,2);
          V1 = V1 + data(i,3);
          j=j+1;
          I12 = I1/j; V43 = V1*0.1/j;
    case 2
          I2 = I2 + data(i,2);
          V2 = V2 + data(i,3);
          k=k+1;
          I23 = I2/k; V14 = V2*0.1/k;
```

NumericVanDerPauw.m

```
39      case 3
40            I3 = I3 + data(i,2);
41            V3 = V3 + data(i,3);
42            l=l+1;
43            I34 = I3/l; V21 = V3*0.1/l;
44      case 4
45            I4 = I4 + data(i,2);
46            V4 = V4 + data(i,3);
47            m=m+1;
48            I41 = I4/m; V32 = V4*0.1/m;
49      case 5
50            I5 = I5 + data(i,2);
51            V5 = V5 + data(i,3);
52            n=n+1;
53            I14 = I5/n; V23 = V5*0.1/n;
54      case 6
55            I6 = I6 + data(i,2);
56            V6 = V6 + data(i,3);
57            o=o+1;
58            I43 = I6/o; V12 = V6*0.1/o;
59      case 7
60            I7 = I7 + data(i,2);
61            V7 = V7 + data(i,3);
62            p=p+1;
63            I32 = I7/p; V41 = V7*0.1/p;
64      case 8
65            I8 = I8 + data(i,2);
66            V8 = V8 + data(i,3);
67            q=q+1;
68            I21 = I8/q; V34 = V8*0.1/q;
69     end
70  end
71  RA=((V34/I21)+(V43/I12)+(V12/I43)+(V21/I34))/4;
72  RB=((V41/I32)+(V14/I23)+(V23/I14)+(V32/I41))/4;
73  Error=0.0005;
74  Zo=2*log(2)/(pi*(RA + RB));
75  % Y1=(1/exp(pi*Zo*RA))+(1/exp(pi*Zo*RB));
76  % Z1=Zo-((1-Y1)/pi)/((RA/exp(pi*Zo*RA))+(RB/(exp(pi*Zo*RB))))
77  % Er=(Z1-Zo)/Z1
78  Z=0:0.001:1;
79  Z=Z';
80  F=zeros(length(Z),1);
81  for k=1:1:length(Z)
82      F(k)=(1/exp(pi*Z(k)*RA))+(1/exp(pi*Z(k)*RB))-1;
83  end
84  F=F';
85  plot(Z,F);
86  Er=1;
87  while(Er>Error)
88      Y1=(1/exp(pi*Zo*RA))+(1/exp(pi*Zo*RB));
89      Z1=Zo-((1-Y1)/pi)/((RA/exp(pi*Zo*RA))+(RB/(exp(pi*Zo*RB))));
90      Er=(Z1-Zo)/Z1;
91      Zo=Z1;
92  end
93  Rs=1/Z1;
```