Síntesis de nanoestructuras de ZnO en vidrio recubierto con In₂O₃/SnO₂ Deposición química en fase gaseosa

ZnO nanostructures synthesis on In₂O₃/SnO₂ coated glass Chemical Vapor Deposition

> Alberto Hernández-Valle¹ Claudia Chaves-Villarreal²

Fecha de recepción: 16 de abril de 2014 Fecha de aceptación: 11 de setiembre de 2014

Hernández-Valle, A; Chaves-Villarreal, C. Síntesis de nanoestructuras de ZnO en vidrio recubierto con In_2O_3/SnO_2 . Deposición química en fase gaseosa. *Tecnología en Marcha.* Edición especial Movilidad Estudiantil 2014. Pág. 41-51.

I Estudiante de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Teléfono: (+506)88557760. Correo electrónico: <u>ajhernandez@estudiantec.cr</u>.

² Ingeniera en Materiales. Teléfono: +1(562)4463963. Correo electrónico: <u>cchav021@ucr.edu</u>, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Escuela de Ciencia en Ingeniería de Materiales, Costa Rica y University of California Riverside, Materials Science and Engineering PhD Program, USA

Palabras clave

ZnO; nanocables; microestructuras; deposición química en fase gaseosa.

Resumen

En este proyecto se sintetizaron nano- y microestructuras de óxido de zinc en un sustrato transparente de vidrio cubierto con In₂O₂/ SnO₂(ITO) por el método de deposición química de vapor. El material depositado exhibe distintas morfologías, incluyendo capa homogénea, nanobarras rectas y curvilíneas, nanopartículas poliformes, nanotetrápodos, microbarras y micropartículas. Los resultados comprueban que el tipo de estructuras de óxido de zinc que se producenson altamente dependientes de la distancia entre el contenedor del polvo de zinc y el sustrato, de la relación molar O:Zn, y del tiempo de síntesis. El material compuesto fabricado tiene gran potencial para ser usado como fotoánodo en celdas solares sensibilizadas con tintes y biomoléculas.

Key words

Chemical vapor deposition; zinc oxide nano and microstructures; dye sensitized solar cell.

Abstract

In this project zinc oxide nano- and microstructures were synthesized on a transparent substrate of tin oxide-doped indium oxide (ITO) coated glass by chemical vapor deposition. The deposited material exhibits a wide range of morphologies, including homogeneous layer, straight and curved nanowires, polymorphic nanoparticles, nanotetrapods, microbars and microparticles. The results prove hat the type of zinc oxide structures produced is strongly dependenton the distance between the zinc powder container and the substrate, the molar ratio O:Zn, and the synthesis time. The compound material produced has a great potential for being used in bio and dye sensitized solar cells as a photoanode.

Introducción

Los electrodos nanoestructurados son un avance de la nanotecnología que permite mejorar la eficiencia de dispositivos tecnológicos para la generación de energía, como celdas fotovoltaicas y celdas de combustible, así como superar limitaciones en otras áreas de la electroquímica, por ejemplo el límite de detectabilidad en sensores. Por ello, la fabricación de nanomateriales para electrodos es de gran importancia en aplicaciones médicas y ambientales, y constituye un área de trabajo con mucho potencial tecnológico para un país como Costa Rica.

Las celdas solares sensibilizadas con biomoléculas o pigmentos (B/DSSC, por sus siglas en inglés "bio/ dye sensitized solar cells") pertenecen al grupo de celdas solares de capa delgada y se componen de un fotoánodo y un cátodo. El fotoánodo normalmente se fabrica sobre vidrio recubierto de FTO, óxido de estaño dopado con flúor (figura 1a) sobre el que se deposita un semiconductor de banda ancha impregnado con tinte (N719) o biomoléculas fotoactivas (clorofila, bacteriorhodopsina). Un

electrolito, en el cual ocurren reacciones REDOX, conecta elétricamente los electrodos. De acuerdo con Chung, et al.2012, las cargas se transmiten entre los materiales de una B/DSSC de acuerdo con la Figura I b.Primero, un fotón proveniente del sol excita a un portador de carga desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO highest occupied molecular orbital) del tinte o la biomolécula al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO lowest unoccupied molecular orbital). Después, esta carga se transmite a la banda de conducción del semiconductor (CBM),ZnO o TiO2. Finalmente, la carga se desplaza a la base del fotoánodo compuesta por un conductor con una función de trabajo (WF work function) menor que el CBM del semiconductor, siendo un proceso energéticamente favorable.

Yan et al.(2013) explican que a pesar de que las B/ DSSC presentan menor eficiencia que las celdas solares de capa delgada de Si, son considerablemente más baratas y fáciles de fabricar, es viable imprimirlas en sustratos flexibles, tienen una mayor vida útil



Figura I. a) Esquema de la B/DSSC, b) Niveles de energía para la transferencia de electrones de los materiales en una celda solar sensibilizada. Ref. Chung, et al 2012; Velmurugan, et al, 2008

y trabajan bajo amplios ángulos de incidencia de luz (Yan et al., 2013). Otra ventaja que tienen las B/DSSC sobre las celdas solares de Si es que los electrones y huecos se transportan en dos distintas fases: el semiconductor y el electrolito, razón por la cual la probabilidad de que exista recombinación se reduce, y así no se requieren materiales de alta pureza (Jena et al., 2013). Por último, las B/DSSC son más eficientes en interiores puesto que la tinta absorbe luz solar difusa y fluorescente (Wei, 2010).

Hamann et al. (2008) explica que un fotoánodo ideal para B/DSSC exhibiría rápido transporte de electrones, sin descuidar una alta transparencia, elevada y ajustable área superficial y elevada porosidad. Además, el costo de fabricación debería ser reducido, escalable y ser capaz de utilizar diversos materiales.

En general, el ZnO es un material tecnológico clave. Específicamente los materiales nanoestructurados de ZnO han captado la atención debido a su buen desempeño en electrónica, óptica y fotónica (Wang, 2004). De acuerdo con Faccio et al. (2011), el semiconductor más utilizado en foto ánodos de B/DSSC es TiO₂. Sin embargo, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅ y BaSnO₃ también han sido utilizados puesto que muchas de las moléculas de las tintas utilizadas en B/DSSC presentan su LUMO en una posición favorable con respecto a la banda de conducción de estos materiales (Jena et al., 2012). Adicionalmente, el ZnO presenta un valor de banda prohibida (3,37 eV) y de afinidad electrónica similares a los del TiO (3,0 a 3,2 eV). Finalmente, en el año 2010, Wei indica que el uso de ZnO permite manufacturar electrodos a baja temperatura ya que no requiere el recocido a

elevada temperatura necesario en el TiO₂. Esta baja temperatura permitiría utilizar sustratos poliméricos flexibles. Por estas propiedades es más conveniente utilizar el ZnO.

Lupan et al. (2010) indican que un sustrato de vidrio recubierto con óxido de indio dopado con dióxido de estaño (ITO) presenta excelentes propiedades de conductividad eléctrica y elevada transmisión de luz en el espectro visible e infrarrojo cercano. Además, enfatizan que el ajuste entre los parámetros de red y la estructura cristalina del sustrato y los nanocables de ZnO determina tanto su crecimiento como su calidad. El pequeño desajuste de un 3 % entre los planos (111) del ITO y (0001) del ZnO facilita la nucleación inicial y el crecimiento posterior de nanobarras.

En un análisis de cómo mejorar la eficiencia de las B/ DSSC, Hamann et al. (2008) explican que, a pesar del buen desempeño de las capas delgadas de nanopartículas esféricas utilizadas en el fotoánodo de las B/DSSC, esta geometría presenta desventajas por su baja porosidad, materiales limitados y la tediosa síntesis de las partículas. Sin embargo, la principal limitante del fotoánodo nanoparticulado es su reducido coeficiente aparente de difusión, D_a, debido a que el lento transporte de electrones limita significativamente la escogencia del electrolito. Las nanobarras de ZnO alineadas sobre ITO tienen mayor potencial como fotoánodo deB/DSSC, ya que su estructuras unidimensionales presentan gran área superficial, y permite una mayor absorción de tinta y dispersión de la luz. En el año 2012, Jena et al. comprueban que la absorción de una mayor cantidad de tinta en el fotoánodo incrementa la



Figura 2. a)Mecanismos de deposición en CVD. b) Modelos de nucleación en CVD. Adaptado de Jensen y Kern, 1991

eficiencia de las B/DSSC por un aumento en la densidad de corriente generada. Además, en estas nanoestructuras unidimiensionales los electrones pueden moverse más fácilmente que en otro tipo de nanopartículas. De esta manera, se reduce el tiempo de desplazamiento de los electrones y se evita su recombinación con el electrolito. En general, se cree que los efectos de confinamiento superficial y cuántico son la causa de las novedosas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas de las nanobarras (Wang, 2004).

En el año 2004, Wang señala que se puede sintetizar una amplia variedad de estructuras de ZnO por medio del ajuste de las tasas de crecimiento en sus tres direcciones de rápido crecimiento. En condiciones de equilibrio termodinámico, las facetas con mayor energía superficial generalmente son las de menor área; por el contrario, las que presentan menor energía son de mayores dimensiones. De esta manera, al controlar los parámetros de síntesis se controla la cinética de crecimiento y se define la nanoestructura que se produce. Por ejemplo, los nanocables crecen en la dirección [0110] o la [2110].

La técnica de deposición química en fase gaseosa (CVD) que normalmente se lleva a cabo en un horno de tubo horizontal permite controlar las variables de síntesis para, así, obtener la morfología deseada de ZnO. Este método consiste en evaporar un material precursor al elevar la temperatura o disminuir la presión del reactor, y hacerlo reaccionar, ya sea en fase gaseosa con el gas de arrastre, o sobre el sustrato cuando los átomos son adsorbidos (figura 2a). Los primeros átomos adsorbidos se difunden en la superficie del sustrato hasta encontrar un sitio de mínima energía, y comienzan el proceso de nucleación. Los átomos adsorbidos

posteriormente se adhieren a los núcleos y se lleva a cabo el crecimiento de grano (Wang, 2004). Según la compatibilidad, tipo de fuerzas intermoleculares y humectabilidad entre el sustrato y el material depositado la nucleación puede ocurrir de acuerdo a tres distintos modelos (figura 2b).

En el modelo Volmer-Weberla la fuerza entre los átomos depositados es mayor que la fuerza entre estos átomos y el sustrato; por ello, el material tiende a crecer en forma de islas, dando lugar a partículas dispersas sobre el sustrato. En el modelo Frank-van der Merwe, los átomos adsorbidos presentan una fuerte atracción hacia el sustrato, mayor a la atracción entre ellos mismos, y se organizan en monocapas que cubren el sustrato homogéneamente. Por último, el modelo Stranski-Krastanov constituye una mezcla de los dos anteriores, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas (Jensen y Kern, 1991).

Materiales y métodos

El sustrato utilizado es vidrio recubierto con una capa delgada de ITO. Se prepara el sustrato lavando con acetona, seguido de alcohol isopropílico y, finalmente, se seca en flujo de nitrógeno a temperatura ambiente por tres minutos. Se coloca zinc en polvo (-140+325 mesh, 99,9% (metal basis), Alfa Aesar) en un tubo de ensayo de vidrio borosilicato, el tubo se lava de la misma manera que el ITO. El diámetro externo de este es 1,57cm y la longitud de 2,5cm. Se introduce el sustrato y el tubo de borosilicato en el tubo de cuarzo del reactor, el cual tiene un diámetro interior de 2,13 cm. A una distancia *d*, desde la boca del tubo de borosilicato se coloca el sustrato preparado (figura 3a). Se utiliza



Figura 3. a) Configuración del experimento: (1) Entrada de flujo de aire y argón, (2)termocupla del reactor, (3)polvo de zinc, (4)tubo de borosilicato que contiene el zinc, (5)ITO, (6)resistencias del reactor, (7)tubo de cuarzo del CVD. La distancia d representa la separación entre el ITO y la entrada del tubo de borosilicato; b) ciclo térmico del experimento

un reactor de deposición en fase gaseosa (modelo TF55030A-1, Thermo Scientific). El experimento se coloca cerca del sensor de temperatura para asegurar que corresponda al valor medido.

Se hace fluir una mezcla de aire comprimido y argón (Argon, Airgas Inc.). El aire tiene una composición 80% nitrógeno y 20% oxígeno (Air, Airgas Inc.). La síntesis se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura de 600°C durante 25-30 minutos. La tasa de calentamiento es de 9°C/min y se deja enfriar al aire, aproximadamente 7°C/min (ver figura 3b). El tiempo de reacción y el flujo de gases se detallan, posteriormente.

Para la observación en microscopio electrónico de barrido (MEB), las muestras se recubrieron con una capa de oro de 5nm de espesor en un evaporador de haz de electrons (e-beam evaporator) y se conecta eléctricamente a un portamuestras, por medio de pintura de plata en los bordes. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) Nova NanoSEM450 de FEI, con una fuente de electrones de efecto de campo Schottky, con voltajes entre 5 y 20kV, y presión menor a 6×10⁻² Pa.

Resultados y discusión

Experimento I

Un sustrato de ITO se sometió al ciclo térmico en atmósfera de Ar, presión atmosférica y en ausencia de Zn para ser utilizado como blanco. Se observa que el ITO sufre agrietamiento (figura 4a) después del ciclo térmico. Posibles causas de esta falla son la tensión generada en el material debido al rápido cambio de temperatura y la acumulación de tensión a la temperatura de síntesis (600 °C).

En la figura 4 se muestran imágenes ópticas de la deposición de ZnO utilizando el tubo de borosilicato que contiene el Zn con una orientación vertical (b) y horizontal (c). En ambos casos, existe una deposición de ZnO al comparar con el blanco de ITO (figura 4a). En la figura 4b se observan islas de material depositado, de las cuales algunas se han unido formando bordes de grano, pero aún se observa el sustrato ITO entre ellas. En contraste, en la figura 4c se observa una cobertura total, ya que la orientación horizontal del tubo promueve un recubrimiento denso y homogéneo que es deseable para prevenir cortocircuito en la DSSC por contacto directo del electrolito con el ITO.Según



Figura 4. Imágenes ópticas: a) muestra de control del ITO con ciclo térmico b) muestra con tubo de borosilicato vertical. c) muestra con tubo de borosilicato horizontal.Barra de escala 200µm



Figura 5. a) y b) contenedor de Zn vertical, O:Zn 9,8 y 30 min.

Luet *al*, 2012 en su experimento el contenedor horizontal bloquea el flujo directo del gas portador sobre el polvo de zinc y evita que el vapor de Zn sea transportado muy rápido, lo que ayuda a mantener el nivel de supersaturación de vapor que permite el crecimiento de nanocables.

En la figura 5, se brindan las imágenes de MEB del ZnO usando el tubo en posición vertical. En el recuadro de la figura 5b se observa el blanco de ITO a una escala igual a la imagen, lo que indica que la superficie del sustrato fue recubierta por una capa homogénea de partículas de ZnO, de diámetro entre 160 y 550nm que, en algunos casos, parecen microbarras cortas con forma transveral hexagonal. A partir de esta capa, crecen nanobarras rectas, dispersas y orientadas aleatoriamente, generalmente una nanobarra por cada micropartícula, de aproximadamente 10 nm de diámetro y longitud entre 50 y 800nm. Además, aparecen partículas poliformes de mayor tamaño (1-2.5µm) encima de la capa homogénea aún más dispersas y aleatorias.

En la figura 6 se muestran las imágenes de ZnO utilizando un contenedor horizontal, un tiempo de síntesis de 25 min y una proporción O:Zn I.8 (ab) y 10.0 (c-d). Las micropartículas poliformes (1-2.5um) se encuentran en mayor cantidad y tienen mayor profundidad en la figura 6 que en la figura 5. Esto indica que, al aumentar la concentración de Zn alrededor del sustrato por medio de la orientación del contenedor, se incrementa la deposición y se sintetizan estructuras tridimensionales con mayor profundidad. No se observan cambios apreciables en la morfología de las partículas al analizar O:Zn 1.8 y 10.0. Sin embargo, sí incrementa el espesor de la capa ya que la muestra producida con O:Zn 1.8 (50 mg) es más transparente que la que usa O:Zn 10,0 (300mg). Por su transparencia y menor costo del proceso, se continúa usando 50 mg en los experimentos II y III en conjunto con el contenedor en posición horizontal para mayor deposición. Sin embargo, otras variables serán modificadas en los experimentos II y III ya que, como se puede apreciar en la figura 6, el material depositado no



Figura 6. Contenedor horizontal, tiempo de síntesis de 25 min y proporción O:Zn 1,8 (a-b) ó 10,0 (c-d).

es unidimensional; es decir, no presenta la máxima proporción de área superficial vrs volumen deseable en el fotoánodo de una B/DSSC.

Existen por lo tanto 3 niveles en el material sintetizado:

- Una primera capa homogénea y densa que se crea directamente sobre el sustrato que corresponden a un crecimiento capa a capa
- Partículas micrométricas dispersas crecen sobre la primera capa, con un crecimiento tipo isla
- Nanobarras rectas crecen tanto a partir de la primera capa homogénea, como a partir de las partículas dispersas, con orientación aleatoria y longitud micrométrica

De estas morfologías, la preferible es la monocapa homogénea y densa que prevenga cortocircuito entre el ITO y el electrolito, recubierta con nanobarras rectas que maximicen el área superficial y, así, la carga de tinte o biomoléculas para la conversión de fotones en portadores de carga.

Experimento II

En el experimento II se utiliza una proporción O:Zn de 5.4 y el tiempo de síntesis de 25 minutos. Se colocan tres sustratos dentro del reactor, a distancias de 0, 3 y 7cm, desde la boca del tubo que contiene el Zn (d en Fig. 3a). Se observa una disminución en la densidad del recubrimiento (Figura 7) y en la masa total depositada conforme aumenta d. El cambio de la masa del sustrato para 0cm fue de 2,6%, mientras que para 3cm y 7cm fue de 0,4%. Además, se reduce la variedad de estructuras formadas.

A 0cm se forman simultáneamente nanobarras sobre la monocapa inicial y micropartículas dispersas. Las nanobarras tienen una longitud entre 0.5 y l μ m y un diámetro entre 10 y 50 nm sobre la monocapa inicial. Estas nanobarras son más largas y gruesas que en el experimento I. Las micropartículas dispersas tienen un tamaño similar a las obtenidas en el experimento I, entre I y 2.5 μ m, pero se observa mayor presencia de nanobarras creciendo en su superficie.



Figura 7. Proporción molar de O:Zn de 5,4 por 25 min y la distancia a) y b) d=0cm c) y d) d=3cm e) y f) d=7cm

A 3cm disminuyen las micropartículas dispersas para dar lugar a estructuras alargadas, denominadas tetrápodos, formadas por barras (generalmente 4) que crecen a partir de un centro en común. Algunos tetrápodos tienen barras gruesas de hasta 200nm de diámetro, o sumamente delgadas, menores de 50nm. La monocapa inicial parece más heterogénea y las nanobarras que crecen encima se tornan curvílineas. A 7cm, predomina la aparición ocasional de nanotetrápodos con barras de diámetro menor a 100nm y longitud de 5 a 10 µm. En contraste con la muestra a 0cm, una mayor distancia no presenta estructuras verticales de óxido de zinc, ni una monocapa inicial.



Figura 8.Contenedor del Zinc en posición horizontal, proporción O:Zn de 6,3 y tiempo de síntesis de 15 minutos a) y b) d=0cm; c) y d) d=3cm

Al comparar la figura7a-b con la muestra 6c-d, recordando que la única diferencia entre ambas es el la relación molar O:Zn, se observa que para una relación de O:Zn 10.0 no se obtienen las estructuras unidimensionales deseadas que se observan en la imagen de la muestra 7a-b, con una relación O:Zn 5.4. La muestra 7a-b presenta mayor cantidad de nanobarras de ZnO orientadas verticalmente. Aún más, al comparar la muestra 6a-b, con una relación molar O:Zn de 1,8, con la muestra 7a-b,se observa que en la 6a-b no se forman estas estructuras casi verticalmente alineadas similares a nano barras o nano cables. Sin embargo, sí se forman nanomicrobarras (no verticales) que tienen como base estructuras de mayor dimensión.

Por lo tanto, se observa que ni en la muestra 6cd, relación 10.0, ni en la muestra 6a-b, relación 1.8, se forman estructuras deseadas. En consecuencia, se reconoce que la relación 5.4 de la muestra 7ab, representa un valor medio favorable para la formación de estructuras similares a las ideales. Se debe recordar que esta relación se aplica para la configuración particular utilizada en el experimento.

Experimento III

En el experimento III se utiliza el tubo contenedor del zinc en posición horizontal, una proporción O:Zn de 6,3 y el tiempo de síntesis de 15 minutos. A 0 cm el sustrato incrementa la masa en 1,0 %, a 3cm es de 0,8 % y a 7 cm es de 1,0 %. Con estos datos y al observar las figuras 8a-d, definitivamente, se confirma que, a mayor distancia desde la fuente del precurso, menor deposición se lleva a cabo, siendo muy sensible a pequeñas variaciones de unos cuantos centímetros. Las figras de la muestra a 7cm no se incluyen pues no se observa deposición alguna.

A Ocm, figuras 8a-b, se observa que también se inició la formación de nanobarras verticales sobre

la monocapa inicial como en el experimento II, pero el tiempo de 15 minutos es insuficiente para mayor crecimiento, pues alcanzan una longitud máxima de 0.3um y, en su mayoría, menor a 0.1um, en comparación con las obtenidas a 25 minutos que miden hasta 1um. Igualmente, aparecen partículas polimorfas dispersas y tetrápodos.

A 3cm se repite también el resultado del experimento II, donde las barras se vuelven curvilíneas y la monocapa inicial es más heterogénea. Esta morfología es poco deseable ya que puede dar lugar a un cortocircuito del electrolito con el ITO y, además, las formas curvilíneas pueden dificultar el transporte eficaz de los electrones en el semiconductor.

Por lo tanto, se concluye que la distancia óptima es la mínima posible entre la boca del tubo de Zn, y que un tiempo mayor a 25min favorece la síntesis de largas barras rectas sobre una monocapa homogénea y densa.

Es importante considerar el tipo de flujo (laminar, transición o turbulento) alrededor del tubo de borosilicato, que influye en la concentración de reactivos alrededor del sustrato. En nuestro experimento, el área transversal del tubo de borosilicato representa un 54,6 % del área transversal del tubo de cuarzo, mientras en el experimento de Lu et al. (2012) la relación es de un 88,3 %. Liu et al. indican que si el diámetro del contenedor del zinc se reduce, entonces el crecimiento de nanocables se ve significativamente afectado; incluso, reprimido por completo. Por lo tanto, es imperativo realizar otros experimentos para determinar si un flujo turbulento tiende a favorecer la adsorción en la superficie, ya que hay mayor probabilidad de que los átomos incidan en el sustrato cuando su movimiento es desordenado, y lo contrario.

Conclusiones y recomendaciones

Es importante resaltar que las conclusiones y recomendaciones son específicas para la configuración del experimento presentado en este artículo. Cada reactor y configuración requiere una optimización de condiciones que se puede facilitar siguiendo los principios básicos de la síntesis en CVD.

A partir de esta investigación, se concluye que:

- Un menor tiempo de síntesis induce la formación de estructuras con menores dimensiones.
- El contenedor de la fuente orientado horizontalmente y una distancia de 0 cm entre el sustrato y el contenedor potencian el crecimiento de las estructuras de ZnO.
- El aumento en la distancia entre el sustrato y la fuente genera la formación de nanobarras curvilíneas, mientras una mínima distancia favorece la formación de barras rectas.
- La relación ideal O:Zn se encuentra cercano a 5.4.
- El uso de poca masa (50mg_{Zn}/cm²_{sustrato}) resulta en una capa semitransparente, lo cual es deseable para el paso de electrones hacia las moléculas fotoactivas.
- Es recomendable ajustar el valor de la presión de vapor del Zn para disminuir la temperatura de síntesis por medio de una bomba de vacío se favorece este proceso.
- Es recomendable analizar, por medio de un modelo matemático, el comportamiento que tiene el fluido y el vapor del zinc en el sistema.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al "Programa de Pasantía Estudiantil con Fondos del Sistema 2014, CONARE-TEC" con el cual se ha cubierto parte fundamental de los gastos de viaje del pasante y a la Rectoría del Instituto Tecnológico que gestiona todo el programa.

Bibliografía

- chung, I., Byunghong, L., He, J., Chang, R. y Kanatzidis, M. (2012). All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. Nature, volume 485, 486-489 páginas.
- Faccio, R., Fernández-Werner, L., Pardo, H. y Mombrú, A. (2011). Current Trends in Materials for Dye Sensitized Solar Cells. Recent Patents on Nanotechnology 2011.
- Hamann, T., Jensen, R., Martinson, A., Van Rywisk, H. y Hupp, J. (2008). Advancing beyond current generation dyesensitized solar cells.Revista Royal Society of Chemistry. Northwestern University, USA, Michigan State University, USA, y HarveyMudd College, USA.

- Jena, A., Mohanty, S., Kumar, P., Naduvath, J., Gondane, V., Lekha, P., Das, J., Kumar, H., Mallik, S. y Bhargava, P. (2012). Dye Sencitized Solar Cells: A Review. Transactions of the Indian Ceramic Society.Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, IIT Bombay, India.
- Jensen, K. y Kern W. (1991). Thin Film Processes.2da Ed. New York, Academic Press.
- Lu, L, Chen, J., Li, L, y Wang, W. (2012). Direct synthesis of vertically aligned ZnO nanowires on FTO substrates using a CVD method and the improvement of photovoltaic performance.Nanoscale Research Letters, volumen 7, 1:8 páginas.
- Lupan, O., Guérin, V.M., Tiginyanu, I.M., Ursaki, V.V., Chow, L., Heinrichc, H. y Pauporté, T. (2010). Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized

solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, volumen 211, 65-73 páginas.

- Yan, J., Uddin, M.J., Dickens, T.J. y Okoli, O.I. (2013). Carbon nanotubes (CNTs) enrich solar cells. Editorial Elsevier Ltd.
- Wang, Z. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter, volume 16, R829-R858 páginas.
- Wei, D. (2010). Dye Sensitized Solar Cells.International Journal of Molecular Sciences. Nokia Research Center c/o University of Cambridge.
- Velmurugan T. et al (2008). Study on the Feasibility of Bacteriorhodopsin as Bio-Photosensitizer in Excitonic Solar Cell: A First Report.Journal ofNanoscience and Nanotechnology Vol.8, I–9.