



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Instituto de Investigaciones en Materiales

Nanoalambres de ZnO-colorante para su uso como fotoelectrodos en una celda solar: Estudio teórico-experimental

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

M. en C. KARINA PORTILLO CORTEZ

TUTOR PRINCIPAL

**DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

CO-TUTOR

**DRA. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

MIEMBROS DEL COMITE TUTOR

**DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**DR. MARIO FIDEL GARCÍA SÁNCHEZ
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA EN INGENIERÍA Y TECNOLOGÍAS
AVANZADAS, IPN**

Ciudad Universitaria, CDMX, marzo 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“Una buena vida es aquella inspirada por el amor y guiada por la inteligencia.”

- Bertrand Russell -

DEDICATORIA

A mi familia: mis padres Abel Portillo y Sixta Cortez por todo su amor, enseñanzas y apoyo incondicional. A mis hermanos Guadalupe, Gerardo, Erika, Esteban y Verónica por su cariño y complicidad. Los amo.

Sin lugar a duda a mis sobrinos Fernando, Fátima, Aline, Aaron, Luis, Pamela, Sofía e Ismael. A mis primos, tíos, cuñados y amigos por su cariño y convivencia.

A los seres queridos que ya no están con nosotros, pero que su recuerdo nos motiva a continuar en este camino llamado “Vida”: mis abuelos y Dra. Marel Monrroy.

A ti... con quien en esta etapa de mi vida he vivido nuevas y hermosas experiencias, con quien la plenitud la hemos construido del compartir el amor propio. Tú, esa persona que me aporta y enriquece mi vida; motiva, desafía e inspira a seguir construyendo no una vida feliz, sino una vida significativa. José Amauri

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por permitirme una vez más realizar mis estudios de doctorado en sus instalaciones y por la accesibilidad a los diferentes laboratorios para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (CVU 593132) para mis estudios de doctorado y el desarrollo del presente trabajo.

Gracias a los proyectos CONACYT PN4797 y PAPIIT IN107017 y IA100219 por los apoyos recibidos para la realización de este trabajo.

Agradezco al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por el apoyo otorgado para la compra de materiales y la participación en diferentes congresos y actividades académicas realizadas durante mis estudios de doctorado.

Al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por aceptarme en su grupo de trabajo, por todo el apoyo otorgado, todas las asesorías que siempre fueron enriquecedoras, los innumerables consejos, pero sobre todo por la confianza depositada en mí persona para la realización de este trabajo.

Agradezco a la Dra. Ana María Martínez Vázquez le agradezco todo su apoyo, asesoría, recomendaciones y por su paciencia conmigo para el desarrollo de este trabajo. Gracias por todos los retos y desafíos impuestos que se convirtieron en grandes enseñanzas y que me han permitido crecer.

A los miembros de mi comité tutor: Dra. Monserrat Bizarro Sordo y al Dr. Mario Fidel García Sánchez por su apoyo, consejos y recomendaciones realizadas durante el desarrollo de este proyecto. Asimismo, al Dr. Ateet Dutt por los consejos recibidos y por el apoyo en los artículos de investigación publicados.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, Dr. Rogelio Mendoza Pérez, Dr. Juan Carlos Cheang Wong y al Dr. José Ocotlán Flores Flores por su apreciable apoyo en la revisión y comentarios hacia esta tesis.

Gracias a supercómputo Miztli por todos los recursos y herramientas brindadas para la realización de los cálculos computacionales realizados en este trabajo.

Un agradecimiento especial a las secretarías: Isabel Gómez, Luisa Reséndiz, Diana Arias y Esther Carrillo por su apoyo en los diferentes trámites académicos y administrativos realizados en el IIM y en la Unidad de Posgrado durante mis estudios de doctorado.

Agradezco al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE_ICAT_UNAM, al Dr. José Ocotlán Flores Flores y a la técnico académico Dra. Selene Rubí Islas por la caracterización de las muestras mediante las técnicas: Espectroscopía de absorción electrónica UV-Visible-NIR y Espectroscopía de absorción Infrarroja.

Agradecimientos al “Laboratorio de preparación y caracterización de películas delgadas” del IIM, a cargo del Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por las mediciones eléctricas obtenidas mediante Efecto Hall.

A los técnicos académicos: Mtra. Adriana Tejeda por su apoyo y asesoría en las mediciones de rayos X; al Fis. Josué Romero y al Dr. Omar Novelo por las caracterizaciones de las muestras mediante las técnicas de SEM y HRTEM realizadas; al Dr. Carlos Ramos por el mantenimiento a los equipos empleados dentro del laboratorio MAVER; y a los técnicos Caín González, Alberto López, y Alejandro Pompa por el apoyo técnico recibido. Gracias al laboratorio MAVER del IIM por las instalaciones y equipos empleados para la realización de este trabajo

Al Ing. Carlos Flores por su apoyo en la caracterización de las muestras por AFM, pero sobre todo por su invaluable amistad. Asimismo, agradezco a la Dra. Josefina Arellano, al Dr. José Chávez y a la secretaria Rosario Santibañez por su amistad y consejos recibidos. Muchas gracias a la Dra. Gilma Granados de la Universidad Nacional de Colombia por su amistad, consejos, retroalimentaciones para la realización de algunos experimentos.

Un agradecimiento especial a la Dra. Patricia Goldstein Menache de la Facultad de Ciencias por ser mi guía profesional y personal desde mis inicios en la carrera de Física en la Fac. de Ciencias. Muchas gracias por sus consejos, enseñanzas y apoyo constante.

Gracias a todas mis amistades dentro y fuera del área académica por todo su apoyo, asesoría, consejos, vivencias compartidas, y porque han aportado significativamente a mi vida. Un agradecimiento especial a Andrea Fajardo, Juan Carlos Rodríguez, Lesslie Rodríguez, Alain Flores, Elizabeth Vera, Eriseth Reyes, Viridiana Carmona, Guadalupe Gómez, Monserrat Álvarez, Carina Pareja, Martha Rivera, Pedro Porras, Denisse Reyes, Jennifer Salazar, Javitt Linares, Andrés Galdámez y Alejandro Arana.

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo una investigación experimental y teórica del fotoelectrodo compuesto por nanoalambres (NWs) de ZnO y del colorante N719, para su aplicación dentro de celda solar sensibilizada por colorante (DSSC). En el estudio experimental, se sintetizaron NWs de ZnO con diferentes relaciones de aspecto (RA) y se caracterizaron de manera estructural, morfológica, química y óptica. En el estudio teórico se analizó la influencia de las modificaciones químicas en la estructura de los derivados del N719 bajo el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).

Los fotoelectrodos conformados por ZnO se obtuvieron por medio del método VLS. Éstos fueron crecidos sobre un óxido conductor transparente (TCO) compuesto de ZnO dopado con Al (AZO) el cual fue previamente depositado por la técnica magnetron sputtering a temperatura ambiente sobre sustratos de cuarzo. De las caracterizaciones realizadas por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM), espectroscopía UV-vis y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se obtuvo que los NWs de ZnO mostraron una orientación preferencial al plano (002) sobre el eje c y perpendicular al sustrato. Se obtuvieron cuatro valores de la relación de aspecto (RA= 35, 45, 67 y 100). La absorción óptica incrementó con el aumento en la RA y por el efecto de la resonancia de plasmón superficial (SPR) causado por las nanopartículas de Au localizadas en las puntas de los NWs. El coeficiente de absorción tuvo la tendencia creciente conforme la RA decrecía; sin embargo, después de la sensibilización, predominaron las propiedades de absorción del colorante N719.

En el estudio teórico se optimizaron las geometrías de los derivados del N719 y se analizaron los espectros de absorción y los diagramas de los niveles de energía obtenidos para estudiar su posterior efecto en la absorción óptica y en el mecanismo de transporte de carga entre el semiconductor de ZnO, el electrolito y el colorante. De los resultados obtenidos se determinó que los derivados que presentan ligandos NCS y NC son los mejores candidatos para su aplicación como sensibilizador en una DSSC debido a que presentaron una buena absorción de la radiación solar incidente y la alineación de sus estados frontera contribuyen a un transporte efectivo durante el funcionamiento del dispositivo.

ABSTRACT

In this work, an experimental and theoretical investigation of the photoelectrode composed of ZnO nanowires (NWs) and the N719 dye was carried out for its application within a dye-sensitized solar cell (DSSC). In the experimental study, ZnO NWs with different aspect ratios were synthesized, followed by their structural, morphological, chemical, and optical characterization. In the theoretical research, the analysis of the influence of the chemical modifications on the electronic structure of N719 derivatives was analyzed under the Density Functional Theory (DFT) framework.

The ZnO NWs photoelectrodes were obtained by the VLS method. They were grown on a transparent conductive oxide (TCO) layer composed of Al-doped ZnO previously deposited by magnetron sputtering technique at room temperature on quartz substrates. From the X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis spectroscopy, and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) characterizations. The ZnO NWs showed a c-axis preferred orientation corresponding to the (002) plane perpendicular to the substrate. Four different aspect ratio values were obtained (AR= 35, 45, 67 y 100). The optical absorbance increased with the increase in AR and the effect of surface plasmon resonance (SPR) created by the Au nanoparticles located at the tips of the NWs. The absorption coefficient presented the same trend with the decreasing AR; however, the properties of N719 predominated after the sensibilization process.

In the theoretical study, the geometries of N719 derivatives were optimized, and the absorbance spectra and energy-level diagrams were analyzed. From the obtained results, it was determined that the N719 derivatives that present NCS and NC ligands are the best candidates for their application as a sensitizer in a DSSC due to their good absorption of the solar incident radiation and also the alignment of their energy-levels allows an effective electron transport and regeneration of the oxidized dye.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	7
ABSTRACT	8
ÍNDICE GENERAL	9
ÍNDICE DE FIGURAS	12
ÍNDICE DE TABLAS	15
1. INTRODUCCIÓN	17
1.1 Antecedentes	22
2 FUNDAMENTO TEÓRICO	26
2.1 Funcionamiento de una celda solar	26
2.2 Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)	28
2.2.1 Componentes de una DSSC	29
a) Óxido Conductor Transparente	29
b) Capa bloqueadora	30
c) Óxido Semiconductor	30
d) Colorante	31
e) Electrolito	31
f) Contraelectrodo	32
2.3 ZnO y su aplicación en una DSSC	32
2.3.1 Estructura cristalina del ZnO	32
2.3.2 Propiedades ópticas del ZnO	33
2.3.3 Propiedades eléctricas del ZnO	34
2.4 Foelectrodos de una DSSC basados en nanoestructuras de ZnO.	34
2.4.1 Nanoalambres de ZnO como fotoelectrodo de una DSSC	35

2.5	Métodos para la síntesis de nanoalambres de ZnO	38
2.5.1	Método hidrotermal	39
2.5.2	Método Vapor-Líquido-Sólido	39
2.6	Colorante N719	41
2.7	Antecedentes de la Teoría de Funcionales de la Densidad	44
2.7.1	Teoría de Funcionales de la Densidad	46
a)	Funcional B3LYP	49
b)	Funcional M06	50
c)	Conjuntos base y pseudopotencial	50
d)	Base 6-311+G(2d,p)	51
e)	Pseudopotencial LANL2DZ	52
f)	Modelo de Solvatación SMD	52
3.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	53
3.1	Justificación	53
3.2	Hipótesis	54
3.3	Objetivos	55
a)	Generales	55
b)	Particulares	55
4.	DESARROLLO EXPERIMENTAL-TEÓRICO	56
4.1	Metodología experimental	56
	Etapa 1. Obtención de una película TCO compuesta de ZnO:Al (AZO) depositada sobre sustratos de cuarzo.	57
	Etapa 2. Depósito de una película bloqueadora de AZO y crecimiento de nanoalambres de ZnO por la técnica VLS.	58
	Etapa 3. Sensibilización de los fotoelectrodos con el colorante N719.	61
4.2	Metodología teórica	61
4.3	Caracterización de las muestras	62

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
5.1 Resultados experimentales	64
Etapa 1. Obtención de una película TCO compuesta de ZnO: Al (AZO) depositada sobre sustratos de cuarzo.	64
Etapa 2. Depósito de una película bloqueadora (BL) de AZO y crecimiento de los nanoalambres de ZnO por la técnica VLS.	75
Etapa 3. Sensibilización de los fotoelectrodos con el colorante N719.....	91
5.2 Resultados teóricos	93
6. CONCLUSIONES	106
7. TRABAJO A FUTURO	107
8. REFERENCIAS	109
ARTÍCULOS PUBLICADOS	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales fuentes de producción de energía eléctrica. Fuente: https://www.renewable-ei.org/en/statistics/international/ . Nota: “otros” incluye la hidroeléctrica bombeada, la generación de otros fósiles y las diferencias estadísticas.	18
Figura 2. Mercado global de las DSSC por aplicación, 2015 (%).	20
Figura 3. Eficiencias alcanzadas para diferentes celdas solares (Ampliación DSSC). Fuente: NREL (2016). Best Research-Cell Efficiencies. https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png	22
Figura 4. Efecto fotovoltaico producido en una celda solar. [Adaptada]	27
Figura 5. Esquema de operación de una DSSC.	29
Figura 6. Estructura del ZnO a) sal de roca, b) zinc blenda y c) wurtzita.	33
Figura 7. Morfologías de ZnO empleadas como fotoelectrodos de una DSSC: a) nanopartículas, b) nanoflores, c) estructuras jerárquicas, d) núcleo-capa y e) monocristales porosos.	35
Figura 8. Trayectoria de los electrones en un fotoelectrodo formado de nanopartículas de ZnO.	36
Figura 9. Trayectoria de los electrones en un fotoelectrodo formado de nanoalambres de ZnO.	37
Figura 10. Mecanismo VLS para la obtención de nanoalambres de ZnO.	40
Figura 11. a) Estructura molecular y b) espectro de absorción del colorante N719.	42
Figura 12. Estructura molecular del colorante N719 protonado y los complejos sustituyentes (X e Y) del ligando isotiocianato (NCS ⁻). ¹⁵	43
Figura 13. Etapas para la obtención y sensibilización de nanoalambres de ZnO.	57
Figura 14. Difractogramas asociados a los depósitos de la capa AZOX (X=1, 2, 3, 4, 5) con diferentes potencias de trabajos y diferentes flujos de gas.	65

Figura 15. Micrografías de las películas de AZO1 (a y b), AZO2 (c y d) y AZO3 (e y f) depositadas a 35 W, 45 W y 55 W respectivamente y a un flujo de gas constante.	69
Figura 16. Micrografías de las películas de AZO2 (a y b), AZO4 (c y d) y AZO5 (e y f) depositadas a flujos de 5, 10 y 15 sccm y a una potencia de trabajo constante.	70
Figura 17. Espectros UV-vis de transmisión para las capas AZOX (X=1, 2, 3, 4 y 5). En los insertos se muestra la obtención del bandgap de las películas por el método de Tauc.	72
Figura 18. Propiedades eléctricas de las películas AZO con variación en los parámetros de depósito, a) potencia y b) gas de trabajo.	74
Figura 19. Micrografías de las películas a) TCO, b) Capa bloqueadora y c) TCO + capa bloqueadora y d) NWs de ZnO crecidos sobre el sustrato c). e) Difractogramas asociados a los depósitos de la capa AZO, capa bloqueadora y TCO + capa bloqueadora. f) Transmitancia de las capas a), b) y c).	77
Figura 20. Difractogramas de los fotoelectrodos obtenidos mediante VLS variando el espesor de la capa de Au.	79
Figura 21. a) Micrografías de TEM de los NWs de ZnO en los fotoelectrodos (Insertos: Micrografías HRTEM y FFT), b) Análisis de composición elemental mediante EDS a través de micrografías de TEM.	81
Figura 22. Micrografías en vista frontal del catalizador de Au (a, e, i y m) y de los NWs de ZnO (b, f, j y n). Micrografías en sección transversal de los NWs (c, g, k y o). Histograma de los diámetros y densidad de los NWs de ZnO (d, h, l y p) con 30 nm, 42 nm, 60 nm y 85 nm de diámetro respectivamente.	83
Figura 23. a) Transmitancia y b) coeficiente de absorción efectivo de los fotoelectrodos de NWs de ZnO.	85
Figura 24. (a y b) Transmitancia, (c y d) coeficiente de absorción de las muestras NW(d=30nm) y NW(d=60nm) respectivamente. (e y f) Comparación del coeficiente de absorción de las muestras antes y después de sensibilizar con el colorante N719.	86
Figura 25. Espectro de absorbancia del colorante N719 y de los cuatro fotoelectrodos de NWs de ZnO sin sensibilizar.	87

Figura 26. Espectro FTIR del colorante N719 y los fotoelectrodos de NW de ZnO.	89
Figura 27. Diagrama de los niveles de energía para una DSSC compuesto de NWs de ZnO y Au.	90
Figura 28. Obtención de los electrodos de una DSSC: a) fotoelectrodo de NWs ZnO, b) sensibilización del fotoelectrodo, c) colocación del contacto de Ag, d) perforación del contraelectrodo y f) depósito de Pt y contacto de Ag.	92
Figura 29. Ensamblado de una DSSC. a) Unión de los electrodos y b) sellado de la celda.	92
Figura 30. Geometrías optimizadas de los derivados del N719 neutros (izquierda) y di-aniónicos (derecha). Las distancias (Angstroms) y ángulos (grados) se encuentran marcados con flechas rojas y verdes respectivamente.	97
Figura 31. Comparación de los espectros UV-Vis de los derivados del N719 (neutros y di-aniónicos) y experimental.	98
Figura 32. Espectros UV-Vis teóricos de los derivados del N719 a) neutros y b) di-aniónicos.	99
Figura 33. Niveles HOMO, LUMO de energía y HOMO-LUMO gap (en eV) para los derivados del N719 neutros de a) capa cerrada y b) capa abierta.	102
Figura 34. Niveles HOMO, LUMO de energía y HOMO-LUMO gap (in eV) para los derivados del N719 di-aniónicos de a) capa cerrada y b) capa abierta.	103

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Eficiencias reportadas para una DSSC basada en diferentes nanoestructuras de ZnO. NBR= nanobarras ramificadas; NP+NA= nanopartículas + nanoalambres; NH= nanohojas; NT=nanotubos; NB= nanobarras; NPD=nanopartículas dopadas.	24
Tabla 2. Valores de la resistividad y transmitancia para diferentes TCO.	30
Tabla 3. Comparación de las principales propiedades del TiO ₂ y ZnO. ^{37,38}	34
Tabla 4. Valores de eficiencias reportados para DSSC basadas en nanoalambres de ZnO.	38
Tabla 5. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis hidrotermal y VLS.	41
Tabla 6. Espesor de la capa de Au depositada como catalizador para la obtención de NWs de ZnO.	60
Tabla 7. Muestras y parámetros constantes y variables de los depósitos de las películas de AZO mediante Sputtering.	65
Tabla 8. Propiedades de las películas AZO obtenidas mediante Sputtering variando la potencia de trabajo.	67
Tabla 9. Propiedades de las películas AZO obtenidas mediante Sputtering variando el flujo de Ar.	67
Tabla 10. Parámetro de depósito por sputtering de las capas AZO y la capa bloqueadora.	76
Tabla 11. Dimensiones de los nanoalambres de ZnO obtenidos sobre muestras con distintos espesores de la capa de Au.	78
Tabla 12. Tamaño de cristal y coeficiente de textura de los fotoelectrodos de NWs de ZnO.	80
Tabla 13. Derivados del colorante N719 neutros y di-aniónicos estudiados en este trabajo. ¹¹⁷	94

Tabla 14. Longitudes de máxima absorción para los derivados del N719 (neutros y di-aniónicos). Se incluyen los valores experimentales reportados para su comparación. ¹⁵	100
Tabla 15. Fuerzas de oscilador (f) calculadas correspondientes a λ_{\max} (λ_{VIS}) de la Tabla 14 y LHE de los derivados del N719 neutros y di-aniónicos.	104

1

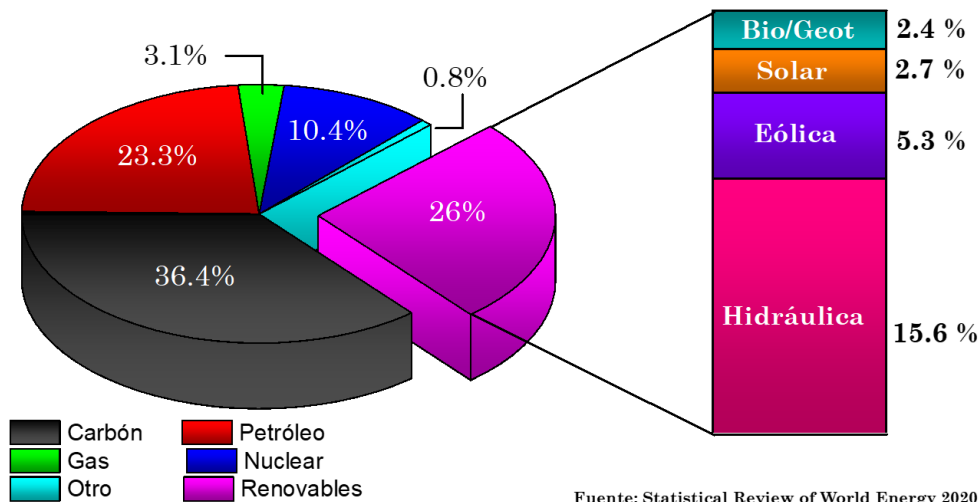
INTRODUCCIÓN

Entre los recursos más preciados que la humanidad tiene a su disposición se encuentran, principalmente, las tierras de cultivo, el agua y la energía. La forma y el grado en que dichos recursos son explotados rigen el desarrollo de una sociedad en sus actividades esenciales (comercio, industria, economía, alimentación). Sin embargo, como consecuencia del aumento acelerado en la población mundial, la demanda de dichos recursos, y particularmente la energética sigue aumentando de manera drástica, por lo que es necesaria la búsqueda de alternativas para satisfacer tales necesidades.

Actualmente, la producción energética mundial es mayoritariamente satisfecha a través de los sistemas energéticos convencionales, basados principalmente en el empleo de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural); sin embargo, el uso desmedido y no controlado de estos combustibles de disponibilidad limitada los predispone a su agotamiento en un futuro próximo y con serias consecuencias secundarias, tales como el incremento de las emisiones de CO₂ y otros gases causantes del efecto invernadero que conducen a un deterioro del medio ambiente. Desde el año 2002, se estimó que las reservas de combustibles fósiles alrededor del mundo se verán completamente agotadas en 40 años para el caso del petróleo, en 60 años para el gas natural y en 200 años para el carbón^{1,2}.

Tomando en cuenta el compromiso que existe entre el desarrollo de una sociedad y el cuidado ambiental, se ha incrementado la producción de energía eléctrica por medio de las llamadas energías renovables basadas en el uso de fuentes naturales como son, el sol, el agua,

el viento, la materia orgánica y la geotermia. En la Figura 1 se muestra la producción de electricidad como función de las diversas fuentes empleadas, donde los combustibles fósiles dominan como las principales materias primas.



Fuente: Statistical Review of World Energy 2020

Figura 1. Principales fuentes de producción de energía eléctrica. Fuente: <https://www.renewable-ei.org/en/statistics/international/>. Nota: “otros” incluye la hidroeléctrica bombeada, la generación de otros fósiles y las diferencias estadísticas.

Sin embargo, las fuentes utilizadas para la producción de energías renovables también tienen una importante aportación (26 %) que va de la mano con el aumento en su aceptación por parte de las distintas naciones, derivado de las eficiencias alcanzadas y a la solución de sus propias limitaciones. De los reportes del Consejo Europeo de Energías Renovables (EREC, por sus siglas en inglés) se estima que para el año 2050, las energías renovables participen con un 50% en la producción global de electricidad.

Entre las formas de energías renovables existentes, la tecnología solar fotovoltaica ha demostrado ser una de las iniciativas más prometedoras en la sociedad actual ya que los recursos que emplea esta tecnología son masivos, generalizados y pueden aprovecharse prácticamente en cualquier lugar. El Sol es la principal fuente de energía de esta tecnología y tiene la ventaja de ser un recurso inagotable y de libre acceso; además, la cantidad de radiación solar que recibe la Tierra es superior a los 3×10^{24} J/año, y representa más de 10 000 veces la cantidad de energía actual empleada para la generación de electricidad^{1,3}.

Actualmente, el desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas se ha enfocado en el llamado “triángulo de oro” para la aplicación de una celda solar, y se enfatiza en alcanzar un equilibrio entre la eficiencia de conversión energética, la mejora en la estabilidad a largo plazo y la disminución de los costos de producción. Partiendo de estas metas, las celdas solares basadas en silicio (Si) han alcanzado eficiencias de conversión superiores al 26% y presentan estabilidades de 25 años aproximadamente; sin embargo, su costo de producción actual sigue siendo una de las principales limitantes que han impedido su amplia comercialización. Una alternativa de las celdas de Si cristalino son las celdas solares basadas en películas delgadas, entre las que se encuentran las celdas solares sensibilizadas por colorante (*DSSC, por sus siglas en inglés*), las cuales basan su funcionamiento en el proceso de fotosíntesis de las plantas donde la clorofila es sustituida por un colorante que tiene la capacidad de absorber la radiación solar incidente.

Hoy en día, las celdas DSSC son de especial interés debido a que su tecnología de producción es relativamente sencilla y de bajo costo comparadas con la tecnología de las celdas convencionales, además, se pueden producir a bajas temperaturas y presentan eficiencias de conversión eléctrica aceptables. Asimismo, las DSSC pueden ser elaboradas en una gran variedad de sustratos rígidos como metales y vidrios, o sustratos flexibles como polímeros. Bajo estas características es posible obtener diseños accesibles a diversas formas y colores semi transparentes.

Los principales componentes de las celdas DSSC (TiO_2 , ZnO , colorantes) son abundantes, ecológicos y económicos, en comparación a los empleados en otras tecnologías fotovoltaicas. Otra ventaja relevante es que son dispositivos capaces de producir energía eléctrica absorbiendo un amplio intervalo de luz visible proveniente de la radiación solar o de lámparas y focos y en condiciones de uso en interiores y exteriores⁴⁻⁶. Todas estas propiedades permiten a las celdas DSSC actuar como dispositivos elegibles de ser aplicadas en sitios donde la irradiancia o energía proveniente del Sol no es considerable.⁷⁻⁹

Actualmente, las proyecciones de mercado según la empresa IDTechEx,¹⁰ en el año 2014 el mercado de las DSSC tuvo un valor de 49.6 millones de dólares y se estima que crecerá a una tasa compuesta anual de más del 12% de 2015 a 2022 debido al nicho de aplicaciones. La Figura 2 muestra el mercado global de las DSSC del año 2015 en función de su aplicación

final. Como se observa, aplicaciones tales como cargadores portátiles, electrónica e integración a construcciones han tenido una creciente demanda.

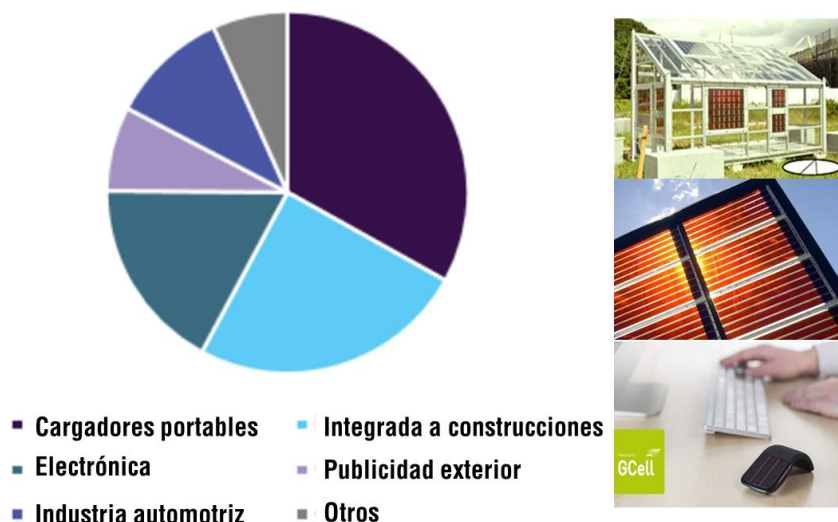


Figura 2. Mercado global de las DSSC por aplicación, 2015 (%).

Por tal motivo, es de gran importancia solucionar algunas de sus principales limitantes que son la baja eficiencia de conversión (~12 %) y su baja estabilidad química y térmica para poder alcanzar los 25 años de uso estándar. Una manera de mejorar la baja eficiencia de las DSSC es por medio de la intervención de la nanotecnología.

La eficiencia de una celda DSSC depende del funcionamiento de los materiales que la componen, y estos a su vez de las propiedades físicas y químicas que poseen. En este sentido, la nanotecnología es empleada como una herramienta básica que se centra en el procesamiento e interacción controlada de unidades (átomos o moléculas) en escala nanométrica cuyas propiedades electrónicas, ópticas y químicas difieren de su símil en bulto, con el objetivo de obtener materiales nanoestructurados con estructuras, dimensiones y propiedades bien definidas para su posterior ensamblado y obtención de dispositivos eficientes dirigidos a una aplicación práctica.

Los avances científicos y tecnológicos actuales han proporcionado una buena relación costo/rendimiento de las DSSC, y de manera general, el aumento en la concientización del consumidor sobre el impacto ambiental adverso derivado de la obtención de energía eléctrica a partir de los combustibles fósiles ha conducido al incremento en el uso de recursos energéticos

no convencionales. Todos estos hechos son factores que impulsarán el crecimiento en la comercialización de las DSSC a proyección futura.

En este trabajo se realizó el estudio de dos componentes importantes de una celda DSSC que son: el fotoelectrodo y el sensibilizador, Para ello, se obtuvieron por el método VLS (Vapor-líquido-sólido) fotoelectrodos compuestos por NWs de ZnO y se caracterizaron de manera estructural, morfológica y óptica, y, por otro lado, se realizó un estudio teórico de los derivados del colorante N719 debido a modificaciones químicas. Con estos estudios, se analizará la compatibilidad química de los estados frontera entre el colorante y el semiconductor (ZnO) para que exista un transporte efectivo de electrones dentro de una DSSC. La presente tesis se encuentra organizada de la siguiente manera: En el capítulo 2 se presenta el marco teórico general de las DSSC del ZnO y de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). En el capítulo 3 se presentan la hipótesis y los objetivos planteados en este proyecto. En el capítulo 4 se describen la metodología experimental realizada para la obtención de los materiales y la metodología teórica para realizar el estudio del colorante N719. En el capítulo 5 se detallan los resultados obtenidos y su discusión. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones y en el capítulo 7 las perspectivas planteadas a partir del desarrollo de este trabajo. En el capítulo 8 se enumera la bibliografía empleada y en el Apéndice se presentan los artículos publicados a partir de este trabajo.

1.1 Antecedentes

Actualmente, dentro de la tecnología solar fotovoltaica se reconocen cuatro generaciones de celdas solares con base en los materiales empleados para su elaboración, y en la Figura 3 se muestra el avance de las eficiencias alcanzadas desde 1975 hasta 2016¹¹. Las celdas de la primera generación se componen de silicio (Si) mono o policristalino con eficiencias superiores al 25 % y son, hasta el momento, la tecnología más desarrollada y dominante en el mercado. Por otra parte, la segunda generación de celdas solares está basada en la tecnología de películas delgadas con bajos costos de producción por área al emplear menos material. Sin embargo, en comparación con las celdas de primera generación, las eficiencias de conversión eléctrica alcanzadas por estas celdas son menores (14-23%).

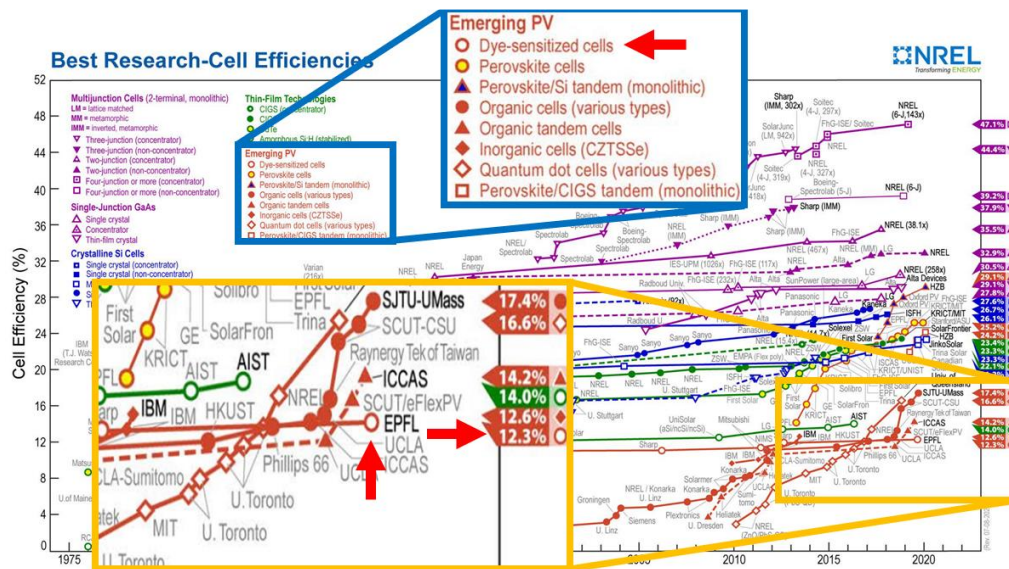


Figura 3. Eficiencias alcanzadas para diferentes celdas solares (Ampliación DSSC). Fuente: NREL (2016). Best Research-Cell Efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>

Las celdas de tercera generación cuya tecnología es emergente, están constituidas por celdas de películas delgadas avanzadas, celdas de multiunión (celdas tándem) y las celdas orgánicas. Las DSSC son un ejemplo de celda de tercera generación, que han alcanzado una eficiencia cercana al 12%. Por su parte, la cuarta generación se basa en una tecnología de actual desarrollo y emplean una mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos diseñadas con el objetivo de alcanzar la optimización de la eficiencia de conversión energética a bajos costos de producción. Un ejemplo de las celdas de cuarta generación son las celdas solares de perovskitas.

Las celdas DSSC fueron reportadas por primera vez en 1991 en un trabajo de O'Regan y Michael Grätzel.⁶ La eficiencia alcanzada fue de 7.1 % y este hecho se convirtió en un hito para futuras investigaciones y publicaciones enfocadas a la generación de dispositivos solares que involucren bajos costos de producción, buena eficiencia de conversión y que sean amigables con el ambiente^{8,12}. Los reportes actuales han mostrado la evolución favorable para las DSSC ya que han alcanzado eficiencias tan altas como ~12 % y tiempos de vida de hasta 10 000 h, por lo que actualmente se está desarrollando investigación para mejorar su rendimiento.

El TiO₂ es un óxido semiconductor generalmente empleado como capa transportadora de electrones dentro del fotoelectrodo de una DSSC y actualmente está siendo sustituido por el ZnO debido a que ambos materiales poseen propiedades similares (como el valor de su bandgap ~3.0- 3.4 eV), e incluso el ZnO presenta la ventaja de poseer una superior movilidad electrónica y tiempos de vida largos, lo que conlleva a una baja tasa de recombinación electrónica. Además, el ZnO es un material que puede ser obtenido en una amplia variedad de morfologías con bajo costo de producción y de gran escala a través de diversos métodos de síntesis. Sin embargo, para una DSSC las eficiencias alcanzadas al emplear ZnO han sido de 6-7 % y son menores a aquellas reportadas para el TiO₂ (~11.3 %).

El uso de la nanotecnología en el área de las DSSC ha permitido obtener materiales nanoestructurados con mejoras en las propiedades físicas y químicas que resultan en la optimización del transporte de los electrones fotogenerados en el colorante. Dicha optimización ha sido lograda por la aplicación de nanoestructuras tales como nanopartículas, nanobarras, nanoalambres, nanotubos, estructuras núcleo-capa, entre otras^{9,11}. La tabla 1 muestra las eficiencias de conversión de energía solar a eléctrica alcanzadas por diferentes nanoestructuras de ZnO obtenidas por diversos métodos de síntesis. Asimismo, se enuncia el tipo de colorante empleado para la obtención de la celda DSSC. De la tabla 1 se observa que la eficiencia de conversión depende de la morfología de ZnO empleada, de donde las estructuras en forma de nanopartículas registran el mayor valor de eficiencias de conversión de 6.58 %.

Tabla 1. Eficiencias reportadas para una DSSC basada en diferentes nanoestructuras de ZnO. NBR= nanobarras ramificadas; NP+NA= nanopartículas + nanoalambres; NH= nanohojas; NT=nanotubos; NB= nanobarras; NPD=nanopartículas dopadas.

Estructura	Dimensiones	Método de síntesis	Colorante	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
NBR	100 nm NB, 20 nm R	MOCVD	N719	1.62	0.74	38	0.5
NP+NA	30-300 nm NA, 15 nm NP	Hidrotermal	Mercurocromo	9.06	0.58	60	3.2
NH		Pirólisis	N719	11.2	0.58	55	3.9
NT	210 nm poro	DCA + Plantillas	N719	3.3	0.73	64	1.6
NT	11nm	DBQ + Pirolisis	N719	12.6	0.67	48	4.1
NP	20nm	Comercial	N719	6.0	0.70	49	1.8
TiO ₂ /NB	NB: 100nm L, 25 nm W	Sol-gel	N3	11.4	0.76	50	5.8
NPD	26-60 nm	Sol-gel	N719	6.49	0.79	37	6
NP	20-30 nm	Comercial	N719	18.11	0.62	58	6.58

En una DSSC, la típica aplicación de nanopartículas de ZnO provee una gran cantidad de área superficial disponible para conseguir una mayor absorción del colorante sobre la superficie del óxido; sin embargo, el transporte de electrones se ve afectado por la presencia de fronteras de grano entre las nanopartículas y que actúan como trampas electrónicas disminuyendo así la eficiencia del dispositivo ¹³.

Con base en lo anterior, las nanoestructuras de ZnO con morfología de nanoalambres (NWs) son consideradas como materiales alternativos para sustituir las nanopartículas que convencionalmente componen el fotoelectrodo. La principal ventaja de incorporar los NWs de ZnO en un fotoelectrodo es que dentro de la nanoestructura se evita la formación de fronteras de grano que usualmente se generan entre las nanopartículas, de tal manera que dichos NWs proveen una trayectoria continua al transporte de los electrones fotogenerados.

Uno de los métodos de síntesis mayormente empleados para la obtención de NWs de ZnO es el mecanismo VLS (vapor-liquido-sólido). El método VLS propuesto en 1964 por Wager y Ellis,¹⁴ ha mostrado ser una técnica adecuada para la obtención de nanoalambres de ZnO ya que las nanoestructuras resultantes poseen una alta calidad cristalina, con un valor de área superficial alto; además, el método permite tener un control sobre el diámetro, la longitud y el arreglo de los nanoalambres. Todos estos parámetros favorecen la adsorción del sensibilizador sobre la superficie del semiconductor y mejoran el transporte electrónico al disminuir la tasa de recombinación, dando como resultado una mejora en la eficiencia de conversión eléctrica.

Por otro lado, considerando que el funcionamiento de una celda DSSC comienza con la absorción de la radiación incidente por parte del colorante, resulta de gran importancia el tener un control sobre sus principales propiedades. Entre las características que posee este material, la estabilidad química y térmica son factores que afectan de manera directa el rendimiento y la estabilidad del dispositivo a largo plazo, sin embargo, al ser un componente líquido, no está exento de sufrir procesos de degradación. Una manera de abordar esta problemática ha sido a través de diversos estudios realizados en el colorante con el objetivo de entender los mecanismos que controlan la estabilidad y absorción de la radiación. Entre los trabajos reportados destacan los obtenidos por Nguyen et al., M. Grätzel, Pastore et al., y Nazeeriddin, entre otros.¹⁵⁻¹⁸

Con base en lo anterior, resulta de gran interés estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los NWs de ZnO obtenidas por el método VLS para su posterior aplicación como fotoelectrodo de una DSSC. En particular, la presencia de Au empleado en la síntesis genera un efecto sobre la absorbancia óptica del fotoelectrodo, el cual será discutido en la sección de resultados. Por su parte, el colorante N719 es uno de los principales sensibilizadores empleados en una DSSC debido a sus propiedades ópticas, y en este trabajo se incluye un estudio teórico de los derivados del N719 resultantes de modificaciones químicas y su posterior efecto en el transporte electrónico dentro de una celda DSSC.

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Funcionamiento de una celda solar

Una celda solar es un dispositivo electrónico formado por una unión de un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n que convierte la energía de la radiación solar en energía eléctrica. Para lograr dicha transformación se consideran cuatro pasos necesarios: ¹⁹

1. Absorción de la radiación incidente seguida de una transición electrónica de un estado base a uno excitado en un material.
2. Conversión del estado excitado en un par electrón-hueco.
3. Transporte de los electrones hacia el cátodo y de los huecos hacia el ánodo. Se genera una corriente eléctrica que circula por un circuito externo y un voltaje entre sus terminales para crear una potencia eléctrica $P = V * I$
4. Regeneración de la capa que absorbe de la radiación incidente, Figura 4

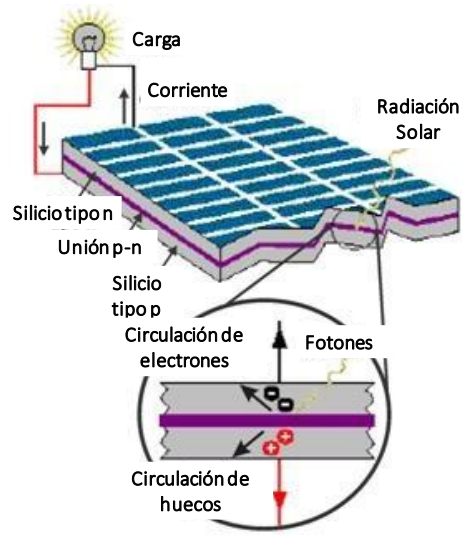


Figura 4. Efecto fotovoltaico producido en una celda solar. [Adaptada]

Para que exista la generación de los portadores de carga, el material debe absorber fotones con energía E_f mayor al ancho de la banda de energía prohibida (bandgap) y de esta manera, promover las transiciones electrónicas. El valor de esta energía incidente se expresa como:

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde h corresponde a la constante de Planck, c es la velocidad de la luz; λ y ν corresponden a la longitud de onda y a la frecuencia de la radiación incidente. La corriente eléctrica generada (J) por una celda se expresa como aquella que tiene lugar en una unión p-n y tiene la forma:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - J_L \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde J_0 representa la corriente inversa de saturación, V es el voltaje aplicado, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura y J_L es la corriente fotogenerada.

2.2 Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)

Una celda solar sensibilizada es un dispositivo fotovoltaico que convierte la energía solar en corriente eléctrica a través del uso de un colorante o sensibilizador capaz de absorber la radiación solar incidente. Este dispositivo está conformado por tres elementos principales: el fotoelectrodo, el contraelectrodo y un electrolito. El fotoelectrodo está formado por un sustrato con un recubrimiento de algún óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés) seguida de una capa bloqueadora (BL, por sus siglas en inglés) de un semiconductor tipo n y una película de un óxido semiconductor el cual es sensibilizado con un colorante. Por su parte, el contraelectrodo está formado por un sustrato con un recubrimiento de un TCO y una capa de platino. Finalmente, el electrolito es un material líquido compuesto de iones yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-). En una DSSC la absorción de la luz, la generación y transporte de carga se lleva a cabo en dos partes del dispositivo; por un lado, el colorante absorbe la luz solar y genera los electrones y, por otro lado, el transporte de los electrones es realizado por un semiconductor. En una celda típica basada en Si, la generación y transporte de carga se efectúa en la capa de Si²⁰⁻²³.

La energía eléctrica obtenida por una DSSC es generada a través del siguiente proceso reportado y como se muestra en la Figura 5:^{24,25}

Los fotones provenientes de la radiación solar que posean una energía igual o mayor a la energía de la banda prohibida del sensibilizador (HOMO-LUMO gap), serán absorbidos por dicho sensibilizador (colorante) **(1)** el cual se encuentra en un estado base S^0 . Los fotones absorbidos promueven la transición de los electrones del colorante del nivel HOMO al nivel LUMO **(2)** por lo que el colorante pasa a un estado excitado S^* .²⁶ El electrón localizado en el estado S^* es inyectado a la banda de conducción (B.C.) del óxido semiconductor (ZnO) **(3)** dejando al colorante ionizado positivamente en un estado oxidado S^+ . Los electrones transferidos al semiconductor viajarán a través de éste hasta llegar a la capa TCO para circular por un circuito externo. Por su parte, el colorante es regenerado a su estado base S^0 por los electrones provenientes de los iones de I^- contenidos en el electrolito **(4)**, ocasionando que los iones I^- se oxiden y formen iones triyoduros I_3^- **(5)**. Finalmente, el electrolito oxidado es regenerado al recibir electrones provenientes de la película de Pt por medio de una reacción redox para formar nuevamente iones I^- **(6)**.²⁷

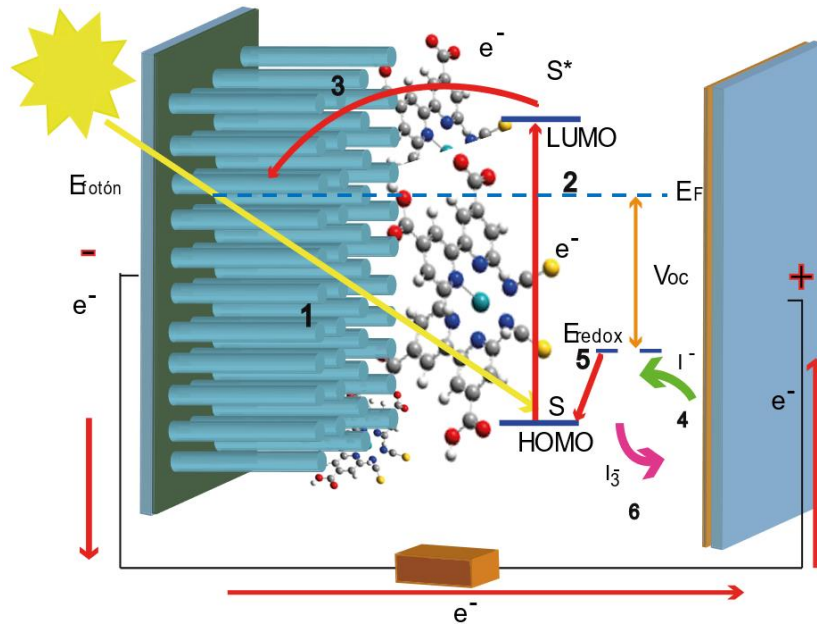


Figura 5. Esquema de operación de una DSSC.

La potencia eléctrica es generada sin transformaciones químicas permanentes y está determinada por la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial químico del electrolito^{16,28}.

2.2.1 Componentes de una DSSC

a) Óxido Conductor Transparente

Entre las principales características que posee un óxido conductor transparente (TCO) se encuentran: una alta transparencia óptica (>80%) que permite el paso de la radiación solar a través de éste sin tener efectos de absorción y una baja resistividad eléctrica ($\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$) que facilita el proceso de transporte electrónico.²⁹ Entre los principales TCOs de uso común se encuentran aquellos basados en SnO:In (ITO), SnO:F (FTO) y ZnO:Al (AZO) debido a que presentan buenos valores de conductividad y transparencia, Tabla 2.³⁰ Sin embargo, el AZO presenta algunas ventajas en comparación con los primeros dos materiales tales como baja toxicidad, la abundancia de los materiales constituyentes, mayor resistencia a plasmas de hidrógeno, mejor estabilidad térmica y menor costo de producción.

Tabla 2. Valores de la resistividad y transmitancia para diferentes TCO.

TCO	Resistividad [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Transmitancia
ITO	10^{-4}	80%
FTO	$2 \cdot 10^{-4}$	75%
AZO	$8 \cdot 10^{-4}$	90%

b) Capa bloqueadora

Uno de los principales procesos que afectan el rendimiento de una DSSC es la recombinación de portadores de carga que se lleva a cabo en la interfase del TCO/electrolito. Durante el proceso de transferencia de carga, si la capa de TCO no es completamente cubierta por el óxido semiconductor, los electrones fotogenerados pueden recombinarse con el electrolito oxidado disminuyendo la fotocorriente generada. Para solucionar este problema, se deposita una capa bloqueadora (BL) con un espesor no mayor a 100 nm sobre la superficie del TCO y de esta manera se forma una barrera de potencial que evita el proceso de recombinación (originado por contacto entre el TCO y el electrolito). Entre los materiales empleados como BL se encuentran el TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 .^{31,32}

c) Óxido Semiconductor

Semiconductores tales como TiO_2 , ZnO , SnO , son empleados como medios para la transferencia de electrones hacia el sustrato conductor. De entre ellos, el TiO_2 es el semiconductor de mayor empleo debido a su bajo costo, amplio bandgap (3.2 eV), buena estabilidad física y química y gran abundancia.³³ Sin embargo, las nanoestructuras de ZnO son usadas como material alternativo al TiO_2 debido a que poseen propiedades similares y además, presentan la ventaja de poseer una mayor movilidad electrónica en comparación con el primero (TiO_2).

d) Colorante

El sensibilizador o colorante es depositado sobre la capa del óxido semiconductor y su principal función es absorber radiación incidente para generar electrones. Para ello, el colorante debe cumplir con algunas características, tales como: ³⁴

1. Absorción de la radiación electromagnética incidente en la región visible y parte del infrarrojo cercano (NIR).
2. Tener grupos de anclaje (-COOH, -H₂PO₃, -SO₃H) para enlazarse a la superficie del semiconductor.
3. El nivel de estado excitado del colorante debe ser más alto en energía que el borde de la banda de conducción del semiconductor para una buena transferencia de electrones.
4. Para la regeneración del colorante, el nivel del estado oxidado del fotosensibilizador debe ser más positivo que el potencial redox del electrolito.
5. Presentar buena estabilidad térmica y electroquímica ante la radiación incidente con el objetivo de soportar 10⁸ ciclos de operación correspondientes a 20 años de exposición a la luz solar sin degradación.

e) Electrolito

El electrolito constituye un elemento importante para una DSSC ya que su función es regenerar el colorante oxidado por medio de los electrones que llegan del contraelectrodo. Entre las principales propiedades que debe poseer se encuentran: buena estabilidad química, baja viscosidad para disminuir los problemas de transporte y no promover la disolución del colorante adsorbido en el semiconductor. Un tipo de electrolito que comúnmente se emplea es el par redox yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-).³³

f) Contraelectrodo

El contraelectrodo tiene la función de regenerar al electrolito y cerrar el circuito eléctrico de una DSSC. Un sustrato TCO con recubrimiento de platino es generalmente empleado debido a la alta actividad electrocatalítica. Se ha reportado que sustratos TCO basados en FTO sin el recubrimiento de platino presentan una alta resistencia a la transferencia de carga ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) en un electrolito estándar (I^-/I_3^-) y, en consecuencia, la eficiencia de la celda disminuye. Sin embargo, la principal desventaja de emplear Pt como catalizador es el elevado costo del material. Ante ello, se ha optado por emplear materiales alternativos (carbón y polímeros) que presentan buenas propiedades catalíticas.¹²

2.3 ZnO y su aplicación en una DSSC

El uso de semiconductores inorgánicos (CdSe, TiO₂, ZnO) en celdas solares es una práctica cada vez más común. Particularmente, el óxido de zinc (ZnO) ha alcanzado gran interés debido a características como baja toxicidad, abundancia y fácil síntesis sobre grandes áreas y por diversas técnicas. En la actualidad, el ZnO es empleado en distintas áreas y para diversas aplicaciones, entre las que destacan diodos emisores de luz, biosensores, aplicaciones fotocatalíticas, fotoelectrodos de una celda solar, materiales fotoeléctricos y en la industria farmacéutica.^{29,30}

2.3.1 Estructura cristalina del ZnO

El ZnO es un compuesto semiconductor tipo II-VI. El ZnO presenta tres fases cristalinas principales: hexagonal wurtzita, cubica zinc blenda y sal de roca, Figura 6. Bajo condiciones normales de temperatura y presión, el ZnO cristaliza principalmente en la fase wurtzita (considerada como la estructura más estable), mientras que la fase zinc blenda sólo puede ser obtenida sobre sustratos con una red cúbica, y la estructura sal de roca se obtiene a altas condiciones de presión (~10 GPa).³⁵ En las estructuras zinc blenda como en la wurtzita cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es la típica del enlace covalente con hibridación sp^3 .³⁶ Sin embargo, estos materiales también poseen enlaces de carácter iónico formado por interacciones electrostáticas entre los iones de Zn²⁺ y O²⁻, cuyos radios iónicos son 0.74 nm y 0.14 nm respectivamente.

En particular, la fase wurtzita es un sistema cristalino que pertenece al grupo espacial P63mc (No. 186) cuyos parámetros de red son $a= 3.25\text{\AA}$ y $c= 5.21\text{\AA}$ y presenta dos características importantes: la simetría no central y las superficies polares. Además, en la fase wurtzita la estructura del ZnO puede describirse como un número de planos alternados compuestos de iones O^{2-} y Zn^{2+} coordinados de manera tetraédrica, colocados de manera alterna a lo largo del eje-c. Las cargas opuestas de los iones producen superficies polares con carga positiva $(0001)\text{-Zn}$ y carga negativa $(000\bar{1})\text{-O}$, lo que da como resultado un momento dipolar normal y una polarización espontánea de la estructura a lo largo del eje-c.³⁷

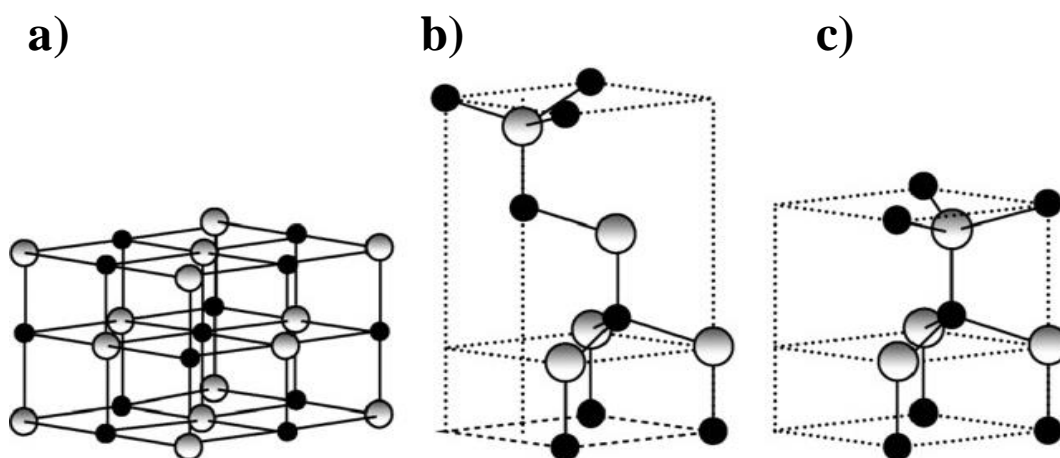


Figura 6. Estructura del ZnO a) sal de roca, b) zinc blenda y c) wurtzita.

2.3.2 Propiedades ópticas del ZnO

Debido a su valor de bandgap (3.3-3.4 eV) y a su energía de enlace excitónica (~60 meV),³⁸ el ZnO es un semiconductor con potencial aplicación en materiales fotónicos, y como matriz para la incorporación de tierras raras, posee propiedades fotoluminiscentes que dependen de la nanoestructura adoptada (nanoalambres, nanotubos, entre otros). De los estudios de fotoluminiscencia reportados, el ZnO presenta principalmente dos bandas de emisión las cuales son activadas por mecanismos diferentes; la primera banda se localiza a una longitud de onda de 380 nm y es la banda de borde cercano, cuya emisión es debida a las colisiones de excitones fotogenerados. La segunda banda se localiza en la región del visible entre los 450 y 600 nm (región verde-amarilla) y es originada por los procesos de recombinación de electrones y huecos que ocurren en los niveles profundos del bandgap, debido a la presencia de varios defectos, vacancias de oxígeno dentro de la red, principalmente.³⁹

2.3.3 Propiedades eléctricas del ZnO

Como se mencionó anteriormente, el ZnO es un semiconductor tipo n con bandgap directo y, además, posee una alta estabilidad térmica y eléctrica. La movilidad electrónica del ZnO varía en función de la temperatura y se encuentra en un intervalo de entre 130 a 200 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$. De manera natural, el ZnO es un semiconductor tipo-n, es decir, que la conductividad eléctrica es debida al transporte de electrones. Esta conductividad se explica con la idea de una red cristalina que presenta defectos no estequiométricos; sin embargo, algunos artículos reportados sugieren que tal conductividad es debida a la incorporación accidental de impurezas de hidrógeno dentro de la red.³⁹

2.4 Fotoelectrodos de una DSSC basados en nanoestructuras de ZnO.

Como se muestra en la Tabla 3 ^{37,39}, el ZnO exhibe propiedades similares al TiO_2 , e incluso presenta una mayor movilidad electrónica, por lo que en gran medida es considerado como un material alternativo al TiO_2 en la elaboración del fotoelectrodo de una DSSC; y debido a su valor de borde de la banda de conducción (B.C.) es posible obtener un mayor voltaje de circuito abierto de la celda (V_{oc}).

Tabla 3. Comparación de las principales propiedades del TiO_2 y ZnO.^{40,41}

Propiedad	ZnO	TiO_2
Estructura cristalina	Wurtzita, zinc blenda, sal de roca	Anatasa, rutilo, brokita
Bandgap [eV]	3.2-3.4	3.0-3.2
Borde de la Banda de Conducción [eV]	-4.36	-4.41
Movilidad electrónica [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	130-200 (en bulto) 1000 (nanoalambre)	0.1-4

Coefficiente de difusión electrónica [cm^2s^{-1}]	1.7×10^{-4} (película nanoporosa)	4.3×10^{-4} (película nanoporosa)
---	--	--

La primera aplicación del ZnO dentro de una DSSC fue en 1969 con el trabajo reportado por Gerisher et al. donde aplicó un óxido monocristalino como electrodo. En 1980, se reportaron eficiencias de 2.5 % para fotoelectrodos formados por discos de ZnO. Desde entonces, se han realizado numerosos esfuerzos para mejorar el rendimiento de la celda al aplicar diferentes nanoestructuras de ZnO reportando eficiencias de 6.58 % para nanopartículas, 1.9% al emplear nanoflores, 3.5 % con estructuras jerárquicas, 6.8 % con estructuras núcleo-capa (ZnO-TiO₂) y la eficiencia más alta alcanzada ha sido de 7.2 % al emplear monocristales porosos de ZnO, Figura 7 ^{42,43}.

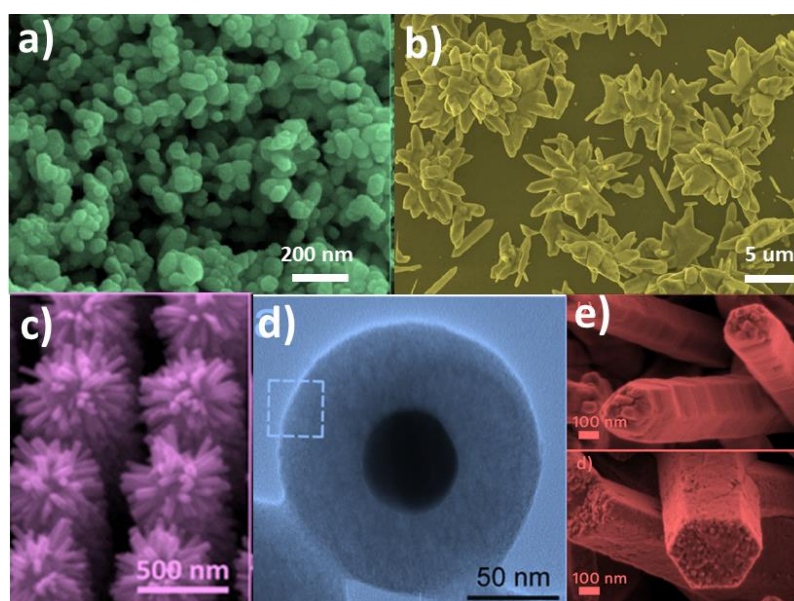


Figura 7. Morfologías de ZnO empleadas como fotoelectrodos de una DSSC: a) nanopartículas, b) nanoflores, c) estructuras jerárquicas, d) núcleo-capa y e) monocristales porosos.

2.4.1 Nanoalambres de ZnO como fotoelectrodo de una DSSC

Una DSSC contiene diferentes componentes y las propiedades de cada uno de ellos es de gran importancia para mejorar la eficiencia de conversión eléctrica del dispositivo. En una típica DSSC los procesos que se llevan a cabo para la conversión de luz a potencia eléctrica involucran la inyección de electrones y la regeneración del colorante llevando a una separación

de carga en una escala de femto a nanosegundos o milisegundos, mientras que el transporte electrónico a través del fotoelectrodo se desarrolla en la escala de milisegundos o inclusive en segundos.⁴⁴ Además, para obtener un rendimiento eficiente de la celda, la longitud de difusión del electrón debe ser más grande que el espesor del fotoelectrodo. En este sentido, uno de los principales procesos que disminuyen la eficiencia en una DSSC es la recombinación de carga que ocurre durante el transporte de los electrones fotogenerados a través del óxido semiconductor. Un fotoelectrodo conformado de nanopartículas presenta la ventaja de poseer un alto valor de área superficial adecuado para la absorción del colorante, sin embargo, los electrones deben viajar por trayectorias aleatorias saltando entre las nanopartículas (10^3 - 10^6 aproximadamente) hasta alcanzar el contraelectrodo, Figura 8 ^{45,46}. Las fronteras de grano presentes entre las nanopartículas funcionan como trampas para el transporte electrónico, y el aislamiento o la mala conexión entre las nanopartículas debida a la síntesis o a la introducción del colorante también disminuyen la movilidad electrónica resultando en un bajo transporte de los electrones fotogenerados.

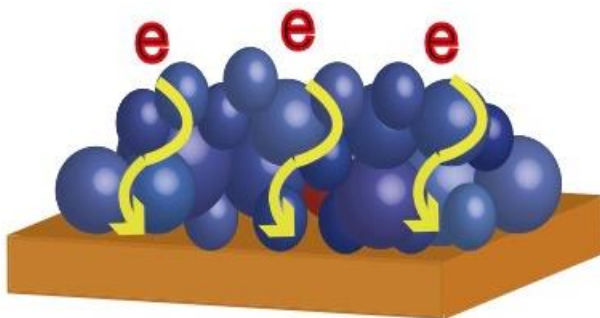


Figura 8. Trayectoria de los electrones en un fotoelectrodo formado de nanopartículas de ZnO.

Una alternativa para disminuir los procesos de recombinación mencionados, son los nanoalambres (NWs) de ZnO, los cuales son estructuras unidimensionales que poseen propiedades monocristalinas y que presentan las siguientes características, Figura 9:⁴⁷⁻⁵⁰

1. Baja reflectividad que mejora la absorción de la luz.
2. Una buena relación área/volumen que permite la separación de carga interfacial.
3. Un transporte electrónico directo, continuo y rápido a lo largo del nanoalambre, de modo que la eficiencia en la colección de carga se ve mejorada.

4. Altos valores de relación de aspecto ($RA = \text{longitud}/\text{diámetro}$) que se relaciona con el área superficial disponible en la nanoestructura.

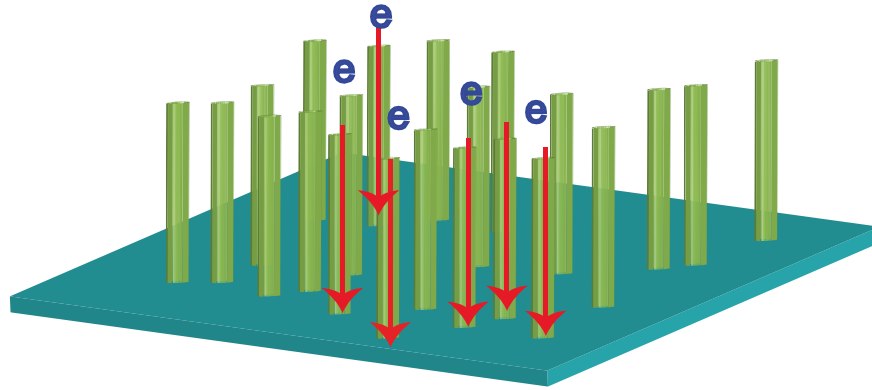


Figura 9. Trayectoria de los electrones en un fotoelectrodo formado de nanoalambres de ZnO.

La mejora en el transporte electrónico a través del nanoalambre es producto de la alta cristalinidad⁵¹ y del hecho de que la conducción eléctrica se realiza en la dirección del eje del nanoalambre, por lo que se espera que dicho transporte sea de varias órdenes de magnitud más rápida que en las nanopartículas. La eficiencia de una DSSC depende de las características del fotoelectrodo, el sensibilizador, el electrolito y el contraelectrodo que conforman el dispositivo, por lo que es necesario que cada componente muestre un buen funcionamiento y estabilidad.

En el año 2005, el grupo de investigación del Dr. Law⁵² empleó por primera vez los nanoalambres de ZnO para la elaboración de fotoelectrodos de una DSSC con el objetivo de incrementar la longitud de difusión de electrones, este hecho motivó la creciente aplicación de nanoalambres de ZnO obtenidos por diversos métodos de síntesis alcanzando diferentes eficiencias de conversión, Tabla 4⁵³.

Tabla 4. Valores de eficiencias reportados para DSSC basadas en nanoalambres de ZnO.

Nanoalambres o nanobarras		Método de síntesis	Colorante	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
Diámetro (nm)	Longitud (μ m)						
150	1.8	MOCVD	Porfirina	-	-	-	0.1
-	8	Hidrotermal	N719	1.3	0.67	32	0.3
110	4-5	Hidrotermal	N3	0.49	0.34	45	0.32
190	7	Hidrotermal	N719	1.5	0.8	40	0.38
70-100	5	CVD	N719	1.2	0.82	61	0.60
150	5.1	Hidrotermal	N719	4.84	0.61	48	1.42
150	10.8	Hidrotermal	N719	5.37	0.64	49	1.69
100-120	14	Hidrotermal	N719	6.79	0.54	50	1.7
200	11	Hidrotermal	N719	5.5	0.65	53	1.9
30-70	0.85	Hidrotermal	N3	1.96	0.56	42	1.1
30-70	1.1	Hidrotermal	N3	3.46	0.57	38	1.8
30-70	1.9	Hidrotermal	N3	5.18	0.55	36	2.4

2.5 Métodos para la síntesis de nanoalambres de ZnO

En la literatura actual, existen diversos métodos de síntesis de nanoestructuras unidimensionales de ZnO, particularmente nanoalambres. Entre los principales métodos se encuentran procesos de transporte en fase vapor, depósito químico en fase vapor, hidrotermal y métodos basados en plantillas. Los métodos de obtención de nanoalambres de ZnO más reportados son el hidrotermal y el método VLS (Vapor-Líquido-Sólido). A continuación, se detallan los aspectos más importantes de ambas técnicas.

2.5.1 Método hidrotermal

Este método es caracterizado por emplear temperaturas menores a 200°C, y el crecimiento se desarrolla en una secuencia de ciclos con el fin de obtener altos valores de la relación de aspecto. Las dimensiones y calidad de los nanoalambres obtenidos son determinados por los parámetros de síntesis, tales como la concentración de la disolución precursora, el tiempo y la temperatura de crecimiento⁵⁴. En el método hidrotermal un sustrato es cubierto con nanopartículas de ZnO menores a 10 nm de diámetro para formar una capa semilla; cada semilla funcionará como un centro de nucleación para la formación de los nanoalambres. El sustrato es colocado dentro de una disolución con las sales precursoras y sometidas a un tratamiento térmico⁴³.

2.5.2 Método Vapor-Líquido-Sólido

La técnica Vapor-Líquido-Sólido (VLS) hace referencia a que un precursor (en fase vapor) pasa a través de una gota líquida terminando una fase sólida. El mecanismo de crecimiento unidimensional de nanoalambres por este método fue reportado por Wagner et al. en 1964. El proceso VLS consiste en dos etapas esenciales: i) la formación de una pequeña gota líquida, y ii) la aleación, nucleación y crecimiento del nanoalambre. Actualmente, es considerada una de técnicas más empleadas para el crecimiento de nanoestructuras de semiconductores, como el ZnO.^{14,37,55}

En la Figura 10 se describe el mecanismo del proceso VLS para la formación de NWs. En la primera etapa **(1)**, un catalizador metálico (Au en este trabajo) es depositado sobre una capa semilla, regularmente del mismo material del precursor, en forma de una película delgada o en pequeñas gotas con diámetros menores a los 100 nm. Posteriormente, el sustrato es colocado dentro de un horno tubular y sometido a un tratamiento térmico para que el metal catalizador alcance la formación de gotas en fase líquida **(2)** y genere un buen contacto con la superficie de la capa semilla.⁵⁶

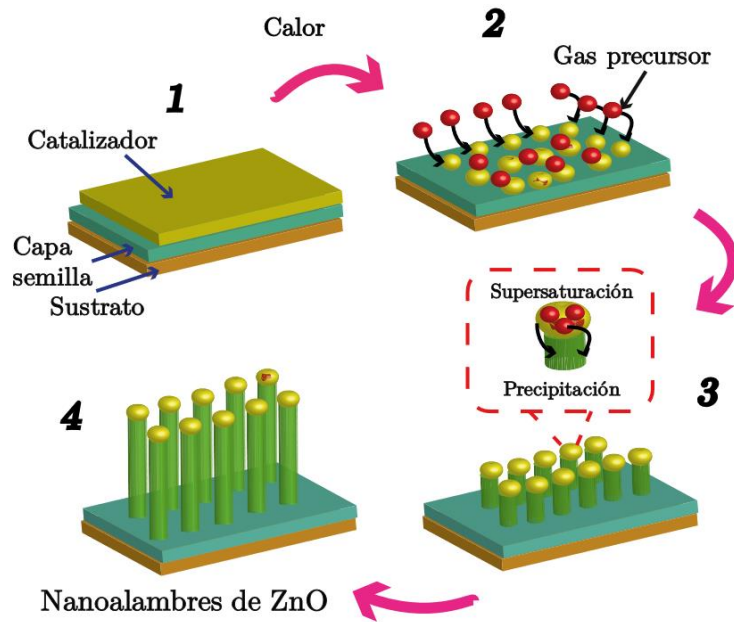


Figura 10. Mecanismo VLS para la obtención de nanoalambres de ZnO.

En la segunda etapa, se permite la entrada de un flujo de gas al interior del sistema (tubo) cuyo papel en el proceso puede ser: i) Precursor del material en fase gas o ii) gas de arrastre inerte o reactivo con los precursores evaporados. En cualquiera de las dos opciones mencionadas, el flujo de gas transporta los precursores a través del tubo y hacia las gotas líquidas para formar una aleación. Este último proceso tiene lugar debido al mayor coeficiente de adhesión que posee la gota líquida en comparación con la superficie sólida de la capa semilla, lo cual favorece al crecimiento de los nanoalambres.

La continua adsorción de los átomos precursores en la superficie de la gota líquida dará lugar a una saturación de ésta. Cuando se alcanza la supersaturación (3), se tiene lugar la nucleación de los precursores los cuales precipitan en la interfase líquida-sólida (gota-capa semilla). Dicha precipitación continuará hasta dar lugar a una estructura sólida que irá creciendo mientras se sigan suministrando los átomos precursores (4). A diferencia de la longitud, el diámetro de los nanoalambres está determinado por el diámetro de las gotas del catalizador.

Para el crecimiento de nanoalambres de ZnO mediante VLS, se ha reportado el uso de varios metales como catalizadores. Entre los principales destacan el oro (Au), la plata (Ag), hierro (Fe) y el platino (Pt). Sin embargo, el Au ha sido el más empleado como metal catalizador para la obtención de estas nanoestructuras. La temperatura de tratamiento térmico dependerá

del diagrama de fase binario entre el metal y el material precursor⁵⁷. Los métodos de crecimiento de NWs de ZnO anteriormente mencionados requieren diferentes condiciones de síntesis, que en conjunto les proporcionan las diferentes propiedades a los nanoalambres.

Los métodos de obtención de nanoalambres mencionados poseen algunas ventajas y desventajas que se resumen en la Tabla 5. En dependencia de las propiedades y características buscadas en la nanoestructura, se elegirá la metodología adecuada⁵⁸.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis hidrotermal y VLS.

Método hidrotermal		Método VLS	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas
✓ Costos de elaboración bajos.	✗ Varios ciclos de crecimiento.	✓ Calidad cristalina alta.	✗ Temperaturas de crecimiento altas.
✓ Temperaturas de crecimiento bajas.	✗ Calidad cristalina baja.	✓ Crecimiento unidireccional.	✗ Impurezas debidas al catalizador.
		✓ Mayor control en el diámetro, longitud y orden de los nanoalambres.	

En este trabajo de investigación se empleará el método VLS para el crecimiento de los NWs de ZnO debido a la alta calidad cristalina que se puede obtener en conjunto con un mayor control en las dimensiones, con el objetivo de obtener altos valores de relación de aspecto (RA).

2.6 Colorante N719

Los complejos de Ru son colorantes ampliamente utilizados como sensibilizadores de una DSSC debido a los diferentes grupos de anclaje presentes en su estructura, los cuales se enlazan a la superficie del semiconductor. Los principales grupos de anclaje presentes en los complejos de Ru son: los ácidos carboxílicos, los grupos dihidroxi y ácidos fosfóricos. Entre los principales complejos de rutenio de mayor uso se encuentran el tetraprotonado N3 y el doble

protonado N719 [cis-bis(isotiocianato)-Ru-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)], cuya aplicación como sensibilizadores ha permitido alcanzar eficiencias de conversión superiores al 11%.^{59,60}

En la Figura 11 a se muestra la estructura molecular del colorante N719 compuesto por un centro metálico de átomo de Rutenio, dos ligandos isotiocianatos (NCS⁻), los ligandos bipiridina y los grupos carboxílicos de anclaje. En la parte b) se muestra el espectro de absorción donde se presentan tres bandas de máxima absorción ubicadas en la región UV y visible del espectro electromagnético.

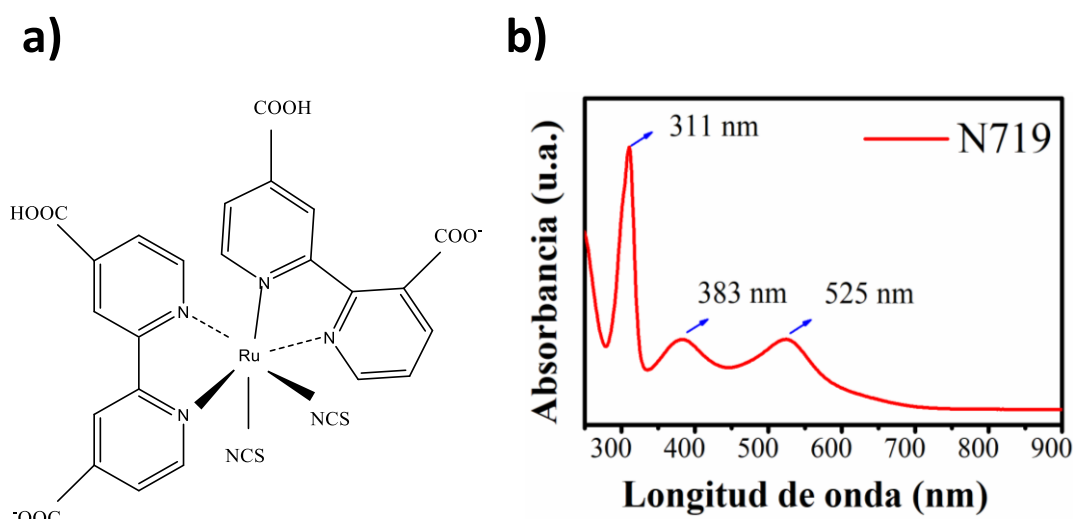
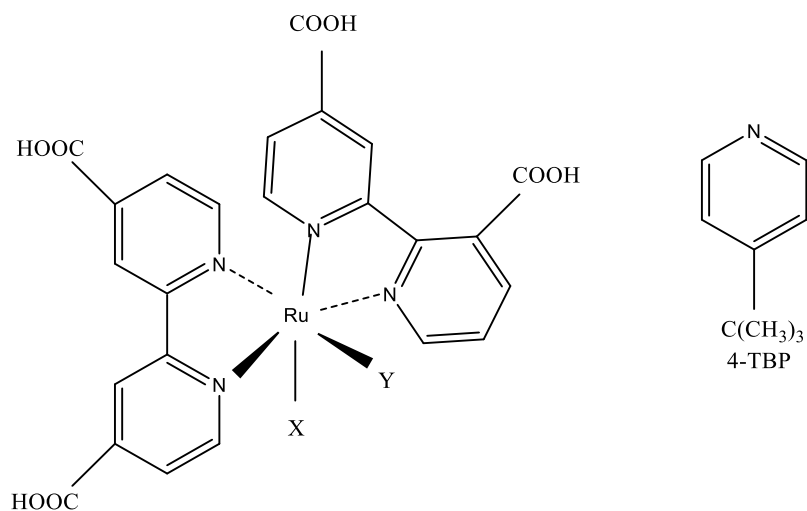


Figura 11. a) Estructura molecular y b) espectro de absorción del colorante N719.

Para el buen funcionamiento y estabilidad de una DSSC la degradación del sensibilizador es uno de los aspectos más importantes a considerar. Factores como la exposición a la luz, temperaturas elevadas de operación, incluso, la hidrolización del disolvente o la descomposición del electrolito presente en la celda contribuyen en la degradación del colorante.⁶¹ Otra ventaja importante del colorante N719 es que presenta buena estabilidad química a temperaturas de operación menores a 45 °C, sin embargo, después de 1000 horas de exposición a la luz se hace presente la degradación dando lugar a diferentes subproductos que afectan el rendimiento de la celda. En la Figura 12 se presenta la estructura del colorante N719 protonado y de las moléculas sustituyentes que originan los subproductos de degradación, las cuales han sido reportadas de manera experimental en la literatura por Nguyen et al.¹⁵



	X	Y
N719	NCS	NCS
2	SCN	NCS
3	NCS	NC-CH ₃
4	NCS	NC-CH ₂ -CH ₂ OCH ₃
5	NCS	4-TBP
6	NCS	H ₂ O
7	NCS	CN
8	CN	CN
9	SCN	NC-CH ₃
10	SCN	NC-CH ₂ -CH ₂ OCH ₃

Figura 12. Estructura molecular del colorante N719 protonado y los complejos sustituyentes (X e Y) del ligando isotiocianato (NCS⁻).¹⁵

2.7 Antecedentes de la Teoría de Funcionales de la Densidad

La química cuántica computacional es una herramienta que, basada de la mecánica cuántica y el empleo de computadoras, ha permitido la descripción de la estructura electrónica, propiedades físicas y químicas y comportamientos de sistemas moleculares complejos por medio de diferentes aproximaciones.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que describe la naturaleza cuántica de un sistema no relativista de N electrones interactuantes y en un estado no magnético es:⁶²

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Ecuación 3}$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano que describe la energía cinética y potencial del sistema y el cual se expresa de la siguiente manera

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde los primeros dos términos representan la energía cinética de los electrones i y los núcleos A del sistema; el tercer y cuarto término corresponden a la energía potencial de repulsión entre los electrones ij y los núcleos A y B respectivamente. Finalmente, el último término corresponde a la energía potencial entre el electrón i y los núcleos que depende de las coordenadas (\vec{r}) del electrón i y de las coordenadas nucleares.

De la expresión anterior, la energía cinética de los núcleos puede ser descartada debido a que la velocidad de los núcleos es mucho menor que la velocidad de los electrones $v_A < v_i$, de esta manera, los núcleos pueden considerarse como estáticos. Por su parte, la repulsión entre los núcleos se considera constante. Esta aproximación es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer y el hamiltoniano resultante del sistema es reformulado como un

hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{elec}), es decir, como un operador que describe el movimiento de los electrones en un campo generado por los núcleos fijos, más una contribución de repulsión electrostática de los núcleos (\hat{V}_{NN}):

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

De esta manera se puede llevar a cabo una separación de variables y expresar la energía total del sistema como la suma de la energía electrónica y nuclear como sigue: y la ecuación de Schrödinger asociada al hamiltoniano electrónico es:

$$E_{Tot} = E_{elec} + \hat{V}_{NN} \quad \text{Ecuación 6}$$

Por lo que la ecuación de Schrödinger se puede expresar como sigue,

$$(\hat{H}_{elec} + \hat{V}_{NN})\psi = E\psi \quad \text{Ecuación 7}$$

Desafortunadamente, no existe una solución analítica a la ecuación de Schrödinger para un sistema de más de dos cuerpos y en este caso se hace uso de soluciones aproximadas. Entre los métodos de solución se encuentran el método variacional y la Teoría de Funcionales de la Densidad.

2.7.1 Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) está basada en el teorema propuesto por Hohenberg y Kohn⁶³ en el año de 1964. Dicho teorema establece que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_o(x, y, z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_o es funcional (función de una función) de la densidad electrónica (ρ_o).⁶⁴ La gran ventaja es que, a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica puede medirse de manera experimental.

En DFT, el problema a la solución de la ecuación de Schrödinger es reformulado basándose en el teorema de Hohenberg y Kohn, el cual establece que el potencial externo del sistema, $V_{ext}[\rho]$ es un funcional de la densidad electrónica ρ del estado base del sistema. Dicho de otra forma, la densidad electrónica, la cual es una observable en el espacio 3D, es empleada para determinar el número de electrones, la función de onda del estado base y la energía del estado basal del sistema. Una vez que se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn, la energía del estado basal del sistema se expresa por la siguiente ecuación:

$$E_o[\rho_o] = T[\rho_o] + E_{ee}[\rho_o] + V_{ext}[\rho_o] \quad \text{Ecuación 8}$$

siendo nuevamente el primer término el funcional de la energía cinética, el segundo el funcional de la energía potencial de la repulsión electrónica, y el tercer término corresponde el potencial externo. Los primeros dos términos son independientes del potencial externo y se pueden agrupar en un solo término:

$$F_{HK}[\rho_o] = T[\rho_o] + E_{ee}[\rho_o] \quad \text{Ecuación 9}$$

Esta expresión es conocida como el funcional de Hohenberg y Kohn o funcional universal y representa el aspecto más importante de la Teoría de Funcionales de la Densidad y, aunque se tiene conocimiento de su existencia, la forma de sus componentes es desconocida, de lo contrario, sería posible conocer la energía del estado basal de forma exacta y no aproximada.

Por su parte, el funcional de la interacción electrón-electrón puede ser expresado en dos términos: $E_{ee}[\rho_o] = J[\rho_o] + E_{XC}[\rho_o]$ siendo $J[\rho_o]$ la repulsión de Coulomb clásica y $E_{XC}[\rho_o]$ la interacción no clásica, conocida como la energía de intercambio y correlación electrónica. Por lo tanto, el funcional universal de Hohenberg y Kohn $F_{HK}[\rho]$ puede ser expresado como

$$F_{HK}[\rho_o] = T[\rho_o] + J[\rho_o] + E_{XC}[\rho_o] \quad \text{Ecuación 10}$$

El segundo teorema propuesto por Hohenberg y Kohn establece que se puede encontrar la densidad electrónica del estado basal por medio de una cierta densidad electrónica de prueba, $\tilde{\rho}$. Este teorema se relaciona con el método variacional y se puede formular con la siguiente expresión:

$$E_o \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad \text{Ecuación 11}$$

Esta relación expresa que se podrá calcular la energía del estado base sólo cuando se introduzca la densidad electrónica exacta de ese estado, y en principio se puede calcular la energía sin que se requiera la función de onda. Sin embargo, el desafío real es conocer la forma exacta del funcional universal.

En 1965 Kohn y Sham propusieron un método práctico para encontrar la densidad electrónica y, a partir de ella, la energía.^{65,66}

Para el método propuesto Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio (etiquetado con la letra S) y denominado sistema no interactuante de N electrones (electrones que no interactúan entre ellos), donde cada electrón experimenta el mismo potencial externo. En este sistema S la energía cinética exacta se expresa como: $v_s[r_i]$, que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio.

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad \text{Ecuación 12}$$

Por lo que la forma del funcional universal puede expresarse de la siguiente manera:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad \text{Ecuación 13}$$

donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética del sistema no interactuante, $J[\rho]$ es la energía de repulsión de Coulomb y $E_{XC}[\rho]$ es el funcional de la energía de correlación intercambio y contiene toda la información que no se conoce del sistema y puede ser descrita con la siguiente ecuación:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_R[\rho] - E_{XC}[\rho] \quad \text{Ecuación 14}$$

La expresión del funcional comprende las interacciones no clásicas y la energía residual T_R que corresponde a la diferencia de la energía cinética total del sistema menos la energía cinética del sistema S. En este método, sólo T_s puede ser calculada de manera exacta. El principal problema al que se enfrenta DFT es que no existe una forma explícita disponible del funcional universal exacto (funcional de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho]$), ante esto, se han desarrollado diversos métodos para encontrar aproximaciones a este funcional y de esta manera poder resolver la ecuación. Algunas de las aproximaciones que se pueden encontrar son aquellas que se basan en la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), la aproximación generalizada de gradiente corregido (GGA, por sus siglas en inglés), los meta-GGA y los funcionales híbridos.⁶⁷⁻⁷¹

La aproximación LDA se basa en el modelo del gas de electrones uniforme donde se consideran que tanto el número de electrones N y el volumen tienen a infinito, por lo que la densidad electrónica es una constante. El funcional de intercambio y correlación bajo esta aproximación puede describirse con la siguiente relación:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por partícula en el gas de electrones uniforme de densidad $\rho(\vec{r})$. La energía $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ puede separarse en las contribuciones de intercambio y correlación como se expresa a continuación:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad \text{Ecuación 16}$$

La aproximación GGA considera contribuciones no homogéneas de la densidad al emplear correcciones por gradiente. La aproximación GGA mejora los resultados obtenidos en la aproximación LDA ya que analiza la densidad electrónica y su gradiente debido a que la densidad electrónica en átomos y moléculas no es homogénea. En esta aproximación el funcional de intercambio y correlación se expresa por la siguiente relación:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{Ecuación 17}$$

donde f es una función de la densidad electrónica y de su gradiente.

Los funcionales meta-GGA siguen el mismo desarrollo que la aproximación GGA pero tomando en cuenta gradientes de segundo orden. Los funcionales híbridos combinan la energía de intercambio exacta de Hartee-Fock con aproximaciones a la energía de correlación; además, emplea parámetros empíricos con el fin de reproducir datos experimentales. Para este trabajo se emplearon los funcionales B3LYP (híbrido GGA) y M06(híbrido meta-GGA).

a) Funcional B3LYP

El funcional B3LYP es un funcional híbrido GGA y es el más popular en los cálculos DFT. Este funcional híbrido fue desarrollado para mejorar la descripción de la energía del estado base de moléculas pequeñas, pero su metodología resultó ser más confiable que las aproximaciones LDA y GGA para el cálculo de entalpías de atomización, geometrías y frecuencias vibracionales. Sin embargo, su aplicación a sistemas periódicos (sólidos) está limitada por la dificultad de calcular el funcional de intercambio de Fock no local. El funcional B3LYP es propuesto como una combinación de diferentes funcionales (tres parámetros de Becke y tres de Lee-Yang-Parr) descrita por la siguiente relación:^{72,73}

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - A)(E_X^{LDA} + BE_X^{Becke}) AE_X^{HF} + (1 - C)E_C^{VWN} + CE_C^{LYP} \quad \text{Ecuación 18}$$

donde el funcional de densidad local de Vosko, Wilk, y Nusair es usado para E_X^{LDA} y E_C^{VWN} . E_X^{HF} corresponde a la energía de intercambio de Hartree-Fock (HF) exacto no local. El funcional B3LYP es híbrido porque emplea funcionales que dependen de la densidad con una expresión de HF (20% de energía de intercambio HF exacto), y los resultados obtenidos son comparables con los experimentales. El número 3 del funcional híbrido (B3LYP) se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación. Los valores óptimos de los coeficientes A (porcentaje de intercambio de Fock), B (peso de intercambio de la parte de intercambio no local) y C (peso de la correlación no local) son 0.20, 0.9 y 0.81, respectivamente. En este trabajo el funcional B3LYP es empleado para la obtención de la optimización de la geometría de los diferentes sistemas de estudio (derivados del N719).

b) Funcional M06

El funcional de intercambio y correlación E_{XC}^{M06} es un funcional híbrido meta-GGA que considera la densidad de espín (ρ_σ), el gradiente de la densidad de espín (χ_σ) y la densidad de espín de la energía cinética (τ_σ). Este funcional tiene una contribución del 27% del intercambio exacto de Hartree-Fock y se encuentra parametrizado de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{M06} = 0.27E_X^{HF} + 0.73E_X^{M06} + E_C^{M06} \quad \text{Ecuación 19}$$

El funcional M06 es empleado en el estudio de interacciones no covalentes y metales de transición⁷⁴ En este trabajo, se empleó el funcional M06 para el cálculo de las energías de excitación debido a que el colorante N719 y sus derivados son complejos de Ru.

c) Conjuntos base y pseudopotencial

El conjunto de funciones base es una descripción matemática de los orbitales de un sistema (átomos, moléculas), el cual es usado para aproximar un cálculo o modelo teórico^{75,76} y en química computacional es deseable tener un conjunto base que no implique un alto costo computacional sin dejar de lado la representación precisa del sistema de estudio. Los orbitales atómicos se expresan matemáticamente por la siguiente relación:

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde el término $R_{n,l}(r)$ corresponde a la parte radial y $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ a la parte angular expresada en términos de los armónicos esféricos. Los dos tipos de funciones base más utilizados para describir la parte radial de un conjunto base son las funciones tipo Slater y tipo Gaussianas.

Las funciones tipo Slater tienen la forma:

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{Ecuación 21}$$

donde N es la constante de normalización, n es el número cuántico principal, l es el número cuántico del momento angular, ζ es el exponente del orbital y $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ son las funciones conocidas como armónicos esféricos.

Las funciones tipo Gaussianas se expresan como

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r^2}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{Ecuación 22}$$

En este trabajo se emplearon la Base 6-311+G(2d,p) y el pseudopotencial LANL2DZ.

d) Base 6-311+G(2d,p)

La base 6-311+G(2d,p) emplea una función contraída, una combinación lineal de seis funciones primitivas Gaussianas para describir la capa interna *core*, mientras que la capa de valencia emplea 3 funciones, una interna formada por la combinación lineal de tres funciones primitivas, una intermedia descrita por una función primitiva y una externa formada por una función primitiva. En este trabajo se empleó esta base para realizar los cálculos de punto simple de las geometrías optimizadas con el objetivo de refinar aspectos electrónicos en los sistemas analizados.

e) Pseudopotencial LANL2DZ

Un pseudopotencial es empleado en la descripción de átomos pesados ya que realizan la descripción electrónica en dos partes. Por un lado, consideran como una unidad con una carga específica al conjunto de electrones internos y el núcleo; por otra parte, tratan de manera separada a los electrones de valencia.⁷⁷ Los átomos pesados se encuentran a partir del cuarto periodo de la Tabla Periódica. El empleo de los pseudopotenciales supone una eficiencia en los cálculos computacionales al reducir el tamaño de las funciones base y al permitir la incorporación de efectos relativistas.

El pseudopotencial LANL2DZ fue desarrollado por Hay y Wadt⁷⁸ en el Laboratorio Nacional de los Álamos y es empleado en el estudio de compuestos o cúmulos que contienen átomos pesados ($Z > 38$). Un resultado de la consideración de efectos relativistas es la adecuada predicción de los estados atómicos para metales de transición ya que se ajusta para elementos después del tercer periodo ($n > 3$) y con orbitales de valencia nd , $(n+1)s$ y $(n+1)p$.

f) Modelo de Solvatación SMD

Las propiedades de las moléculas difieren de manera considerable al encontrarse en fase gas o en disolución, por lo que es necesario realizar su análisis con la mayor aproximación a la realidad. El modelo de solvatación de la densidad o SMD (solvent model density, por sus siglas en inglés) para considerar los efectos del disolvente. SMD es un modelo de solvatación continua que se basa en la mecánica cuántica de la densidad de carga del soluto que se encuentra en interacción con una descripción continua del disolvente el cual es representado por una constante dieléctrica. De esta manera, D establece la densidad para denotar que la densidad electrónica del soluto sea usada sin definir las cargas atómicas parciales. El modelo es considerado como un modelo de solvatación universal y, por lo tanto, puede aplicarse a cualquier soluto con o sin carga en cualquier disolvente.^{79,80} En este trabajo se empleó el modelo de solvatación de la densidad empleando etanol como disolvente.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

La energía proveniente del Sol es considerada como una fuente inagotable y de libre acceso, por lo que resulta lógico su aprovechamiento para la generación directa de energía eléctrica por medio de las celdas solares. Desde hace un par de décadas, la tecnología en celdas solares basadas en Si ha recibido un notable impulso para la obtención de dispositivos de alta eficiencia y largos tiempos de vida. Sin embargo, debido a su actual costo de producción y la limitada existencia de algunos de sus componentes, aún no son comercialmente factibles. Por su parte, las DSSC han mostrado ser dispositivos prometedores debido a que son dispositivos de fácil fabricación y de bajo costo de producción; sin embargo, la investigación entorno a sus limitantes como la baja estabilidad, continúa en actual desarrollo.

Para mejorar la estabilidad y eficiencia de una DSSC se han realizado diversas modificaciones en sus componentes tales como: reemplazar el electrolito líquido volátil por materiales en estado sólido, aumentar el espesor de la película mesoporosa para alcanzar la absorción de la radiación IR, optimizar las propiedades de absorbancia y estabilidad química del sensibilizador, así como emplear diferentes nanoestructuras cristalinas para mejorar el transporte electrónico con una mínima tasa de recombinación.

El presente trabajo está enfocado en la obtención de fotoelectrodos compuestos por NWs de ZnO para su incorporación como fotoelectrodo de una celda DSSC. El principal propósito es obtener NWs de ZnO con distintos valores de la relación de aspecto (RA), que como se mencionó previamente, es un parámetro relacionado con el área superficial; y de esta manera analizar la capacidad de absorción de la radiación solar incidente, y con ello poder determinar el diseño que mejore la eficiencia de conversión eléctrica del dispositivo. Tal y como se mencionó antes, los nanoalambres proveen una trayectoria continua al transporte electrónico y al obtenerlos por el método VLS, se espera un mejor rendimiento ocasionado por la alta cristalinidad, control en las dimensiones y arreglo dentro del fotoelectrodo.

Asimismo, considerando la interacción generada entre el fotoelectrodo y el colorante N719 debido al proceso de sensibilización, en este trabajo también se llevará a cabo el estudio teórico al realizar modificaciones químicas en el colorante N719 y su posterior efecto en las propiedades ópticas y electrónicas. Con los resultados obtenidos será posible determinar aquellos derivados que presenten buena absorción de la radiación incidente seguida del mecanismo de transferencia electrónica efectivo hacia el fotoelectrodo. El estudio teórico será realizado bajo el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad.

3.2 Hipótesis

- I. Si por medio del método VLS se puede llevar a cabo el crecimiento de NWs de ZnO de alta calidad cristalina y con una dependencia entre el tamaño del catalizador de Au y el diámetro de los NWs, entonces el modificar el diámetro del catalizador permitirá obtener fotoelectrodos de ZnO con altas relaciones de aspecto que resulten en una mayor cantidad del colorante adsorbido en la superficie, y en un aumento en la absorción de la radiación solar incidente.

- II. Modificar la estructura del colorante N719 mediante la sustitución del ligando isotiocianato (NCS^-) y estudiar el cambio en la absorbancia, permitirá seleccionar con anticipación aquellos derivados que mejoren los procesos de absorción óptica y los mecanismos de transferencia electrónica para su aplicación como sensibilizador de una DSSC.

3.3 Objetivos

a) Generales

- I. Elaborar fotoelectrodos de NWs de ZnO mediante la técnica VLS con propiedades morfológicas (RA y arreglo) y ópticas adecuadas para su aplicación en una DSSC.
- II. Determinar los derivados del N719 candidatos para su uso como sensibilizador en una DSSC a través del estudio teórico de sus propiedades de absorción y niveles de energía que resulten de diversas modificaciones químicas.

b) Particulares

- I. Obtener NWs de ZnO mediante la técnica VLS con distintas relaciones de aspecto (RA) debido a la variación en el diámetro del catalizador de Au.
- II. Sensibilizar los fotoelectrodos de ZnO con el colorante N719 y analizar la absorbancia, antes y después de la sensibilización, como función de la RA.
- III. Analizar la absorbancia de los derivados del N719 obtenidos por cálculos computacionales, así como la compatibilidad de los estados frontera con respecto al ZnO y su efecto en el transporte electrónico en el fotoelectrodo.

4

DESARROLLO EXPERIMENTAL-TEÓRICO

En este capítulo se presentan las actividades realizadas para el desarrollo experimental y teórico del proyecto. En la parte experimental se exponen las actividades realizadas para la obtención de fotoelectrodos compuestos por nanoalambres de ZnO para su aplicación en una celda solar DSSC, mientras que la parte teórica describe la metodología computacional empleada para el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de diferentes derivados del colorante N719 y posterior efecto en el funcionamiento de una DSSC.

4.1 Metodología experimental

En esta sección se presenta la metodología empleada para la elaboración de un fotoelectrodo basado en nanoalambres de ZnO depositados sobre una capa de AZO y sensibilizados con el colorante N719. La Figura 13 describe el procedimiento experimental, dividido en las diferentes etapas que se mencionan a continuación:

- **Etapas 1:** Obtención de una película TCO compuesta de ZnO:Al (AZO) depositada sobre sustratos de cuarzo.

- **Etapa 2:** Depósito de una película bloqueadora (BL) de AZO y crecimiento de los nanoalambres de ZnO por la técnica VLS.
- **Etapa 3:** Sensibilización del fotoelectrodo con el colorante N719.

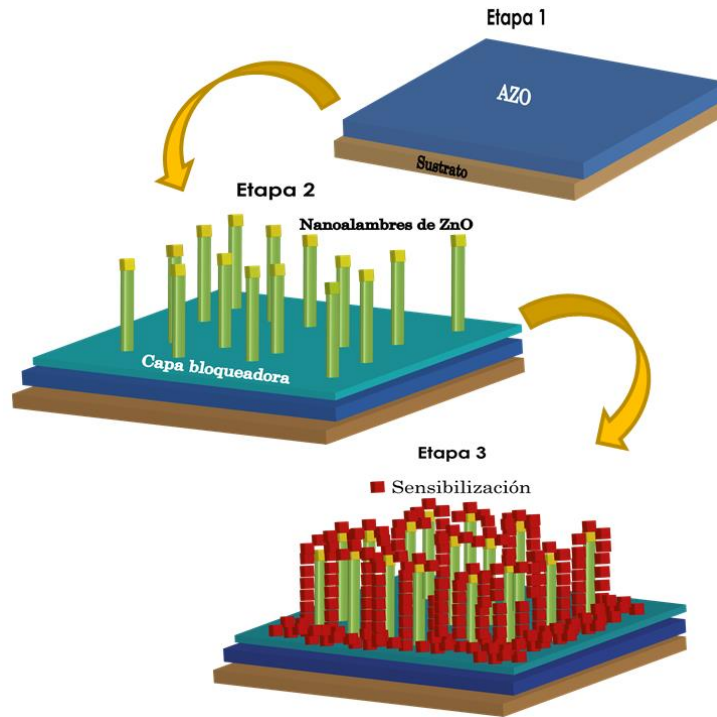


Figura 13. Etapas para la obtención y sensibilización de nanoalambres de ZnO.

Etapa 1. Obtención de una película TCO compuesta de ZnO:Al (AZO) depositada sobre sustratos de cuarzo.

El objetivo de esta primera etapa es obtener un sustrato TCO compuesto de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) de baja resistividad ($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) y alta transmitancia ($> 80\%$) en la región visible del espectro electromagnético. Dicho TCO funcionará como colector de carga en un fotoelectrodo de una DSSC.

El TCO de AZO fue depositado sobre sustratos de cuarzo, con dimensiones aproximadas de 15 mm x 25 mm, mediante la técnica de depósito conocida como Magnetron Sputtering. Se empleó un equipo de Sputtering modelo H2 de la empresa INTERCOVAMEX.

La fuente de material para la obtención del TCO es un blanco de óxido de zinc con alúmina al 2 wt% (Kurt Lesker[®]) con protección de cobre. Para la formación del plasma en la cámara de depósito se empleó Argón de alta pureza (INFRA, 99.99 %).

Previo al depósito de película AZO, se realizó una limpieza a los sustratos de cuarzo con una disolución jabonosa, seguido de un lavado con ácido nítrico diluido al 10 % en agua desionizada y su posterior enjuague con acetona y alcohol isopropílico. En cada etapa de limpieza, el contenedor con los sustratos y el agente de limpieza fue llevado a un sonicador durante 5 minutos. Para remover los restos de cada agente de limpieza, los sustratos fueron secados con N₂ presurizado.

En esta etapa, se llevó a cabo el depósito de dos conjuntos de películas para ser utilizadas como TCO. En el primero conjunto, el parámetro variable fue la potencia de trabajo, se utilizaron potencias de 35, 45 y 55 W, manteniendo el flujo de trabajo en 5sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto, *por sus siglas en inglés*). Por otra parte, para el segundo conjunto de películas, se varió el flujo de trabajo usando 5, 10 y 15 sccm, manteniendo la potencia de trabajo en 45 W. Es importante mencionar que, para todas las muestras en ambos grupos, el tiempo de depósito fue de 12 minutos.

Etapa 2. Depósito de una película bloqueadora de AZO y crecimiento de nanoalambres de ZnO por la técnica VLS

a) Depósito de la película bloqueadora de AZO

Una vez que la capa de TCO fue depositada, se procedió a depositar una segunda película bloqueadora (BL) de AZO de mayor resistividad y menor espesor (<100 nm). Esta segunda capa tendrá dos funciones dentro de la celda fotovoltaica:

- 1. Capa bloqueadora.** Esta capa ayudará a evitar el contacto entre el TCO y el electrolito que se haya filtrado entre los nanoalambres de ZnO, y de esta manera disminuir los procesos de recombinación en la interfaz TCO/electrolito.

- 2. Capa semilla.** Para obtener los nanoalambres de ZnO por el método VLS es necesario el empleo de una capa semilla que servirá para dar soporte a las nanoestructuras.

El proceso de depósito de la película bloqueadora se realizó mediante la técnica magnetron sputtering y bajo un proceso similar al empleado en el depósito de la película TCO. En este caso, la potencia de trabajo empleada fue de 45 W, con un flujo de gas de Ar de 35 sccm durante 6 minutos. La distancia blanco-sustratos empleada fue de 10 cm para la obtención de las películas. Con estos parámetros de depósito se obtendrá una película de AZO transparente ($T > 80\%$) y de mayor resistividad debido al aumento en la cantidad de gas el cual incrementará los efectos de dispersión de los átomos en el plasma generado con lo cual la resistividad incrementará.⁸¹

b) Depósito de la película de catalizador de Au

Como se mencionó en el capítulo anterior, el diámetro de los nanoalambres obtenidos mediante VLS se define por el tamaño de la gota de Au. Para este caso, la formación de las gotas se obtiene por el tratamiento térmico del proceso VLS al que es sometido una película de Au depositada sobre la capa bloqueadora. El objetivo de esta etapa es obtener fotoelectrodos con diferentes diámetros originados por la variación del espesor de la película de Au depositada. Asimismo, se estudiará el efecto de la presencia de Au sobre las propiedades ópticas de los nanoalambres y su posterior efecto al emplearse como fotoelectrodo de una celda DSSC.

Para llevar a cabo el depósito de las películas de Au, se empleó un equipo de recubrimiento mediante Sputtering DC de la marca Cressington (modelo 6002-8) con un medidor de espesor de la misma marca (modelo 93004-20). La fuente de Au empleada es un blanco de la marca Ted Pella con dimensiones de 57 mm de diámetro y 0.1 mm de espesor. El depósito se realizó en la cámara del equipo de recubrimiento a una presión de trabajo de 0.1 mbar y una corriente de 20 mA. Se empleó Ar como gas para generar el plasma. En la Tabla 6 se presenta un resumen de las muestras empleadas para esta etapa, así como el espesor de la película de Au depositada sobre cada una.

Tabla 6. Espesor de la capa de Au depositada como catalizador para la obtención de NWs de ZnO.

Muestra	Espesor de Au
NW1	1 nm
NW2	2 nm
NW3	4 nm
NW4	6 nm

c) Crecimiento de nanoalambres de ZnO por la técnica VLS

Cuando se tienen las muestras para crecimiento VLS (sustrato de cuarzo, capa TCO, capa BL y película de Au), se procedió a la obtención de los nanoalambres de ZnO. Para ese fin, se empleó un horno de alta temperatura de la marca EVELSA (modelo HAT 1200) con un tubo de cuarzo de la misma marca.

Dos canutillas de cuarzo son introducidas en el tubo de cuarzo, una junto a la otra. En una de ellas se colocó un sustrato de tal manera que la cara donde se encuentran los depósitos quedó en la parte superior. Por otra parte, en la segunda canutilla se colocó una mezcla de ZnO (99.999 %, Sigma Aldrich) como precursor y grafito (99.99 %, Sigma Aldrich) como reductor carbotérmico. Posteriormente, el tubo de cuarzo fue introducido dentro del horno y sus extremos fueron sellados de tal forma que uno de los extremos es conectado a la línea de gas, en este caso Ar, que fungirá como gas de arrastre, mientras que la salida fue conectada a una trampa de agua que almacena el gas de salida.

Finalmente, el crecimiento de los nanoalambres mediante la técnica VLS tiene lugar en esta etapa. El proceso VLS se llevó a cabo por medio de un tratamiento térmico a 925°C en una atmósfera de argón con flujo de 3.33 L/min durante una hora. Los experimentos posteriores para la obtención de todos los fotoelectrodos fueron llevados a cabo bajo las mismas condiciones experimentales.

Etapa 3. Sensibilización de los fotoelectrodos con el colorante N719

Una vez que se obtuvieron los fotoelectrodos de NWs de ZnO con diferentes diámetros, se procedió a sensibilizarlos con el colorante N719 (Solaronix®). Para ello, en un vaso de precipitados se preparó una disolución del colorante a una concentración de 0.5 mM disuelto en etanol. La disolución se mantuvo en agitación constante por 4 horas con los fotoelectrodos en el interior a temperatura ambiente. Posteriormente, las películas fueron retiradas y enjuagadas con agua destilada para retirar el exceso del colorante.

a) Formación de la celda DSSC

Una vez que se sensibilizaron los fotoelectrodos de NWs de ZnO se procedió a ensamblar la celda DSSC. Sobre un sustrato de vidrio, previamente perforado con un rectificador Dremel 4000, se depositó una película TCO seguida de un recubrimiento de Pt, que servirá como contraelectrodo. El fotoelectrodo y el contraelectrodo fueron unidos por medio de un sellador Meltonix 1170-25 (Solaronix®). A través de las perforaciones en el contraelectrodo se inyectó 1 ml del electrolito redox Iodolyte HI-30 (Solaronix ®) y finalmente la celda fue sellada por completo.

4.2 Metodología teórica

Para llevar a cabo el estudio teórico de las propiedades electrónicas y ópticas de diferentes derivados del colorante N719 se empleó el paquete computacional Gaussian09⁸² para realizar los cálculos computacionales. La optimización de la geometría sin restricción de simetría se implementó bajo el nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ/Doble-Z.⁸³⁻⁸⁷ Además, se aplicó un modelo basado en la densidad de solvatación continua para simular un ambiente polar. Se realizó un análisis de Harmónicos para verificar el mínimo local (frecuencias imaginarias cero). La multiplicidad de los sistemas de estudio fueron singuletes o dobletes dependiendo del ligando sustituyente. Los espectros de absorción de los derivados fueron calculados bajo el marco de referencia de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TD-DFT)⁸⁸ usando M06/LANL2DZ/6-311+G(2d,p)^{65,89-96}. Las intensidades de las bandas obtenidas de los cálculos son expresadas en términos de las fuerzas de oscilador (f).

4.3 Caracterización de las muestras

Las muestras obtenidas en cada etapa del desarrollo experimental fueron caracterizadas mediante distintas técnicas con el fin de obtener datos sobre sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y ópticas para su posterior aplicación como fotoelectrodo de una celda DSSC.

La caracterización estructural de las películas TCO y de los fotoelectrodos de NWs de ZnO se realizó por medio de la difracción de rayos X. Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos mediante un equipo Bruker D8 ADVANCE equipado con una lámpara de Cu con la señal K_{α} de 1.5418 Å. El intervalo de medición en modo 2θ fue de 25° - 65° con paso de 0.2° sin giro. Por medio de TEM en su modo convencional y en alta resolución (HRTEM) se obtuvieron las micrografías de los NWs de ZnO para analizar sus propiedades cristalinas y de composición elemental. Las micrografías se obtuvieron en un equipo JEOL ARM 200F. Los equipos empleados pertenecen al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (IIM-UNAM).

En el caso de la caracterización morfológica, se empleó un equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo JEOL JSM-7600F ubicado en el IIM-UNAM. Se adquirieron micrografías de las muestras a ampliaciones desde 5000x hasta 200,000x, en modo de electrones secundarios y electrones retrodispersados. El voltaje de operación y la distancia de trabajo empleadas fueron 2-10 kV y 10 mm respectivamente.

Las propiedades eléctricas de las películas TCO fueron medidas a temperatura ambiente por efecto Hall en la configuración de van der Pauw, usando el equipo Ecopia HMS-3000, aplicando un campo magnético de 0.540 T y una corriente de 1 mA. El equipo empleado pertenece al Laboratorio de preparación y caracterización de películas delgadas del IIM-UNAM

La caracterización óptica de las películas de TCO se realizó por medio del análisis de los espectros de transmisión obtenidos mediante un sistema de medición de películas delgadas F10-RT (Filmetrics). Por otra parte, la absorbancia de los electrodos de NWs de ZnO fue llevada cabo en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con una esfera de integración en un intervalo de medición de 200 a 900 nm. El equipo pertenece al Laboratorio

Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM (ICAT-UNAM).

Finalmente, la caracterización química de los fotoelectrodos de NWs de ZnO se realizó por medio de un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR con un módulo ATR de diamante. Los espectros de transmitancia se midieron en un rango de 500-4000 cm^{-1} . El equipo empleado pertenece al ICAT-UNAM

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados experimentales

En esta sección se presentan los resultados experimentales relacionados a la caracterización de las muestras obtenidas en cada etapa del desarrollo experimental. Al igual que en la sección anterior, los resultados se presentan para cada una de las etapas presentadas previamente: comenzando por la obtención de un sustrato TCO y culminando con la sensibilización de fotoelectrodos de NWs de ZnO.

Etapa 1. Obtención de una película TCO compuesta de ZnO: Al (AZO) depositada sobre sustratos de cuarzo.

Para obtener la capa TCO de AZO se realizó una serie de experimentos para obtener varias muestras con propiedades óptimas de un TCO; alta transmitancia a la radiación incidente y un bajo valor de la resistividad eléctrica para su aplicación como colector de electrones en una DSSC. En la Tabla 7 se presentan parámetros empleados en la técnica magnetrón sputtering para el depósito de las películas TCO.

Tabla 7. Muestras y parámetros constantes y variables de los depósitos de las películas de AZO mediante Sputtering.

Muestra	Flujo (sccm)	Potencia Sputtering (W)	Muestra	Flujo (sccm)	Potencia Sputtering (W)
AZO1	5	35	AZO2	5	45
AZO2	5	45	AZO4	10	45
AZO3	5	55	AZO5	15	45

a) Caracterización estructural

Las Figura 14 a y b muestran los difractogramas de las películas de AZO depositadas por sputtering a diferentes potencias de trabajo y flujo de gas, respectivamente. En todos los difractogramas se observa un solo pico de difracción asociado al plano (002) de acuerdo con la ficha de datos [ICDD-01-070-2551] del ZnO. Este resultado indica que el crecimiento de las películas de AZO se llevó a cabo en una orientación preferencial a lo largo del eje c y perpendicular al sustrato. Además, no se observó la presencia de picos asociados al Al_2O_3 o de fases secundarias del AZO.

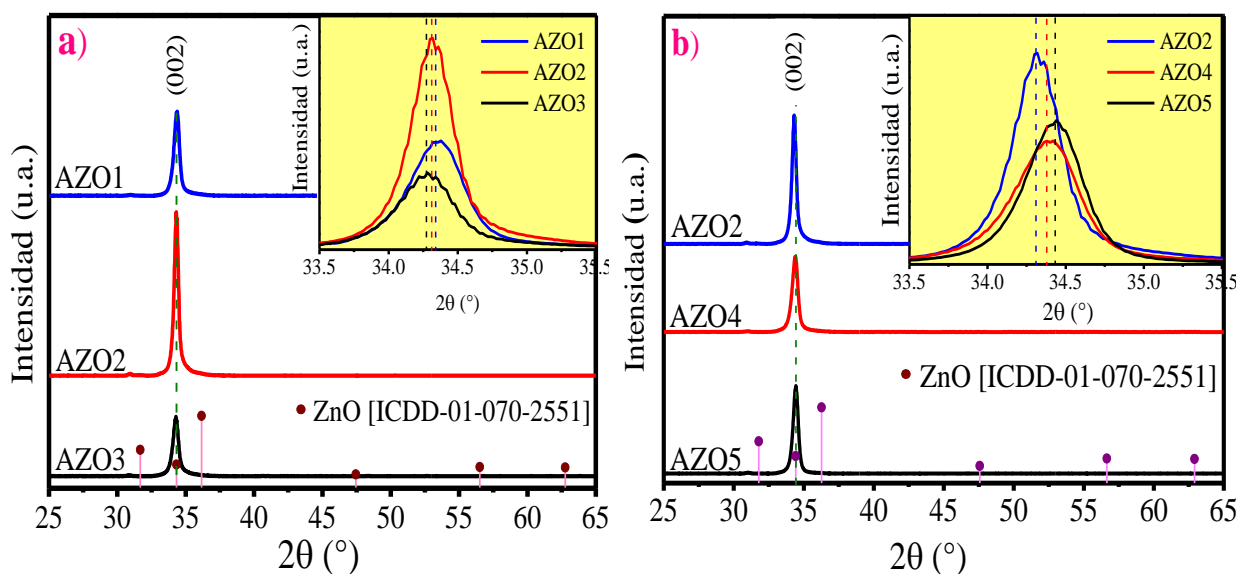


Figura 14. Difractogramas asociados a los depósitos de la capa AZOX (X=1, 2, 3, 4, 5) con diferentes potencias de trabajos y diferentes flujos de gas.

Los picos de difracción presentaron un cambio en la intensidad de acuerdo con la potencia de trabajo y el flujo de gas empleados en los procesos de depósito. Los picos en la Figura 14 a muestran un incremento en la intensidad al aumentar la potencia de 35 W a 45 W, correspondientes a las muestras AZO1 y AZO2. Posteriormente, la intensidad disminuye cuando la potencia de trabajo alcanza los 55 W (muestra AZO3). El pico de mayor intensidad es obtenido por la muestra AZO2 depositada a 45 W y 5 sccm. De acuerdo con la literatura,^{81,97} este resultado puede ser debido a que los átomos del blanco son eyectados con una energía adecuada y son depositados sobre el sustrato con una movilidad y difusión apropiadas sobre la superficie alcanzando una buena cristalinidad. Sin embargo, cuando la energía de los átomos eyectados es excesiva, estos átomos altamente energéticos que llegan al sustrato no tienen el tiempo suficiente para formar una película con buena cristalinidad, incluso, el sputtering generado por estos átomos comienza a dañar la superficie depositada deteriorando la cristalinidad de la película, por lo que la intensidad del pico de difracción disminuye.

Dentro de la Figura 14 a muestra una magnificación de la posición 2θ del pico (002) en el que se observa un cambio en la posición hacia mayores ángulos para las muestras AZO2 y AZO3 respecto la muestra AZO1. Este cambio podría ser considerado como efecto del dopaje de los átomos de Al a la red del ZnO. Considerando que los radios de los átomos Zn^{2+} y Al^{3+} son 72 y 53 pm, cuando átomos de Al^{3+} entran a la red de ZnO se produce una contracción de la red.

Por otro lado, la Figura 14 b muestra el efecto del flujo del gas sobre las intensidades de los picos de difracción. Nuevamente, la intensidad más alta es obtenida por la muestra AZO2, la cual fue depositada a 5 sccm; sin embargo, cuando el flujo cambia a valores mayores (10 y 15 sccm) la intensidad de los picos disminuye. Este resultado es originado por el cambio en el flujo de gas contenido en la cámara de depósito. Si la cámara contiene un flujo adecuado, los iones de Ar pueden impactar la superficie del blanco y los átomos desprendidos son eyectados al sustrato con una adecuada difusión para obtener una película con buena cristalinidad.⁸¹ Sin embargo, al aumentar la cantidad de flujo de gas manteniendo una distancia entre el blanco y el sustrato corta y constante, como fue en este caso, la trayectoria libre media de los átomos desprendidos disminuye debido a los efectos de dispersión o termalización generados por las colisiones entre éstos y los iones de Ar del plasma. De esta manera, la cantidad de átomos que llegan al sustrato y el cambio en sus propiedades debido a las colisiones no es suficientemente adecuada para obtener una película depositada con buena cristalinidad. En el interior de la figura se puede observar la magnificación del pico de difracción en donde la posición del pico

presenta un cambio a valores mayores de 2θ para las muestras AZO4 y AZO5 con respecto a la muestra AZO2 indicando una disminución de la red con el aumento del flujo de gas y efectos de esfuerzos en la red.

Por otro lado, en las Tabla 8 y Tabla 9 se muestran las principales propiedades obtenidas para las películas TCO compuestas de AZO. En particular, el valor del tamaño de cristal para cada película es obtenido al emplear la ecuación de Scherrer,⁸¹

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde d es el tamaño de cristal [nm], λ es la longitud de onda de rayos-X incidente ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), β corresponde a la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

Tabla 8. Propiedades de las películas AZO obtenidas mediante Sputtering variando la potencia de trabajo.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Transmitancia (%)	E_{gap} (eV)	Resistividad (Ωcm)
AZO1	17.54	600	6.22	81	3.63	5.18×10^{-4}
AZO2	22.17	840	13.10	78	3.69	3.19×10^{-4}
AZO3	16.79	750	6.55	79	3.35	4.64×10^{-4}

Tabla 9. Propiedades de las películas AZO obtenidas mediante Sputtering variando el flujo de Ar.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Transmitancia (%)	E_{gap} (eV)	Resistividad (Ωcm)
AZO2	22.17	840	13.10	78	3.69	3.19×10^{-4}
AZO4	17.10	744	8.75	79	3.54	6.63×10^{-4}
AZO5	19.61	716	5.63	80	3.52	7.26×10^{-3}

Los valores de tamaño de cristal muestran el mayor valor obtenido es de 22.17 nm para la muestra AZO2. Nuevamente, el tamaño de cristal aumentó conforme se incrementó la potencia de trabajo y disminuyó a 55 W. Este resultado es evidencia de que un exceso en la potencia de trabajo puede generar una alta y rápida tasa de depósito que puede afectar el crecimiento del cristal y de la película depositada. Asimismo, el tamaño de los cristalitas disminuye cuando aumenta el flujo de gas de trabajo, Tabla 9, indicando una disminución en la tasa de depósito posiblemente debido a la dispersión entre los átomos del plasma.

b) Caracterización morfológica

En la Figura 15 se observa las micrografías en vista frontal (a, c y e) y sección transversal (b, d y f) de las muestras texturizadas AZO1, AZO2 y AZO3 depositadas a un flujo de gas constante y a potencias de trabajo de 35, 45 y 55 W, respectivamente. En las imágenes en vista frontal de las muestras se observa la obtención de una superficie texturizadas donde destacan la formación de protuberancias en formas de cráteres irregulares sobre toda la superficie. En todas las muestras se obtuvo la superficie texturizada durante el proceso de sputtering y en ausencia de tratamientos previos o posteriores al depósito.

El efecto de texturización se obtuvo independientemente de la potencia de trabajo empleada. Sin embargo, dicha texturización presentó diferencias al incrementar la potencia de trabajo. De la Figura 15 a a la Figura 15 c, se observa una mejora en la superficie texturizada debido al incremento de la potencia de trabajo de 35 W a 45 W de donde los átomos provenientes del blanco adquieren la suficiente energía cinética para llegar al sustrato alcanzando una buena tasa de depósito, y al mismo tiempo generando un proceso de sputtering constante en la superficie hasta alcanzar un grado de textura más uniforme, como en el caso de la muestra AZO2, al cual obtuvo una rugosidad promedio de 13.1 nm en comparación con el valor de 6.22 nm obtenido por AZO1. Sin embargo, al emplear una potencia de 55 W (Figura 15 e), se observa para la muestra AZO3 un deterioro de la superficie texturizada de la película y una disminución en la rugosidad a 6.55 nm. Este efecto pudo haber sido originado por un posible efecto de sputtering acelerado debido a un mayor bombardeo de los átomos altamente energéticos eyectados del blanco.^{81,97}

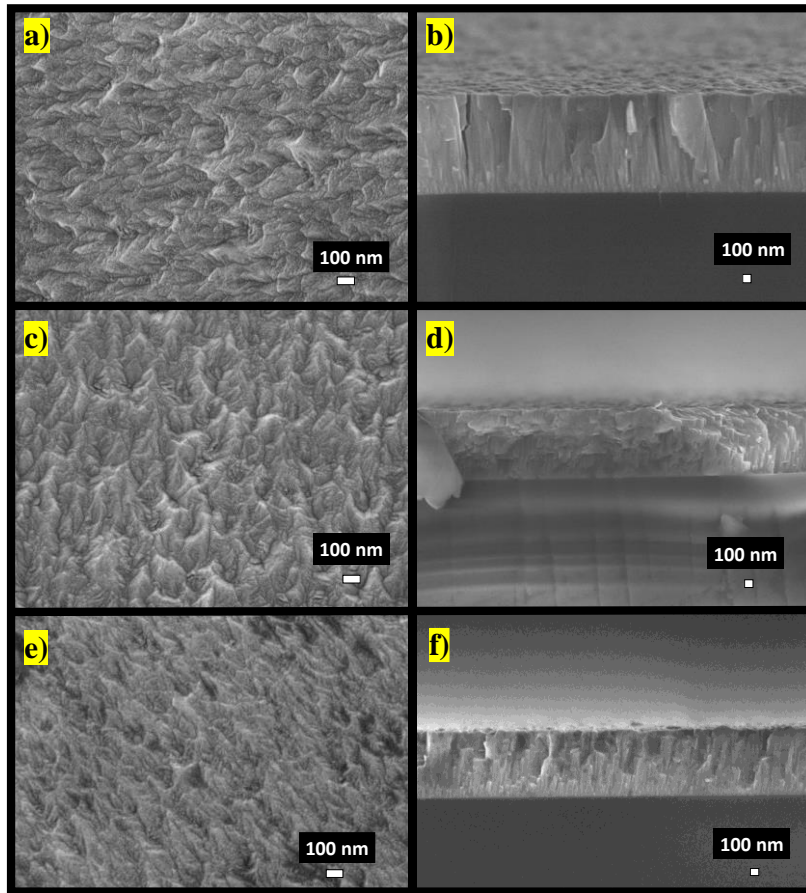


Figura 15. Micrografías de las películas de AZO1 (a y b), AZO2 (c y d) y AZO3 (e y f) depositadas a 35 W, 45 W y 55 W respectivamente y a un flujo de gas constante.

Los resultados obtenidos son consistentes con los obtenidos por Difracción de Rayos X. Por otra parte, es importante resaltar que en las imágenes de sección transversal se puede observar un crecimiento columnar y con orientación perpendicular al sustrato de los depósitos obtenidos para las tres muestras y los espesores medidos son reportados en la Tabla 8. Este tipo de crecimiento columnar es muy deseado para estas películas de AZO pues contribuye al transporte de portadores a lo largo de los granos sin que haya mucha influencia de las fronteras de granos. El espesor medido de las muestras presentó un incremento al aumentar la potencia de trabajo de 35 W (AZO1) a 45 W (AZO2), seguido de una disminución cuando se emplean 55W (AZO3) de potencia.

Un análisis similar es realizado para las películas TCO de AZO depositadas a potencia de trabajo constante (45 W) y con variación en el flujo de gas inyectado a la cámara de depósito. La Figura 16 muestra las micrografías en vista frontal (a, c y e) y sección transversal (b, d y f)

de las muestras texturizadas AZO2, AZO4 y AZO5 depositadas a diferentes flujos de gas de 5, 10 y 15 sccm respectivamente.

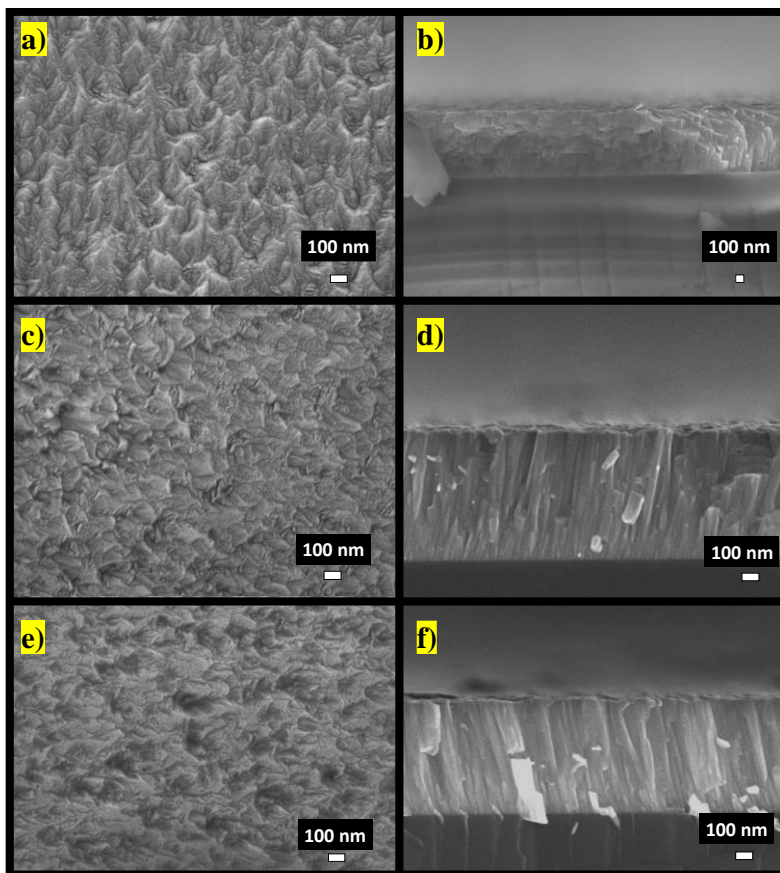


Figura 16. Micrografías de las películas de AZO2 (a y b), AZO4 (c y d) y AZO5 (e y f) depositadas a flujos de 5, 10 y 15 sccm y a una potencia de trabajo constante.

Nuevamente, todas las muestras presentan una superficie texturizada debido a la potencia de trabajo empleada. Además, se observa un cambio en la morfología superficial de las películas texturizadas, en donde la formación de los cráteres de la muestra AZO2, Figura 16 a, disminuye al aumentar el flujo, como se observa en las Figura 16 c y e que corresponden a las muestras AZO4 y AZO5, incluso en algunas zonas el efecto de texturizado es mínimo. La rugosidad también disminuyó, de 13.1 nm para AZO2, a 8.75 nm para AZO4 y 5.63 nm para AZO5. Este resultado denota la disminución del proceso de sputtering generado en la superficie.

Por su parte, el crecimiento de la película se mantiene columnar y perpendicular al sustrato, como se puede ver en las Figura 16 b, d y f. El espesor de las muestras es reportado

en la Tabla 9, donde se observa que el espesor disminuyó de los 840 nm a 744 nm y 716 nm conforme se incrementó el flujo de gas. Este resultado puede ser consecuencia del incremento de la dispersión ocurrida en el plasma de los átomos desprendidos del blanco, los cuales no lograron depositarse en el sustrato generando una disminución en el espesor, y que a su vez no consiguieron generar una texturización significativa de la superficie.

c) Caracterización óptica

Las Figura 17 a y b muestran los espectros de transmitancia de las películas TCO texturizadas con variación en la potencia de trabajo y en el flujo de gas, respectivamente. La transmitancia de las muestras AZO1, AZO2 y AZO3 fueron 81, 78 y 79 % respectivamente, Figura 17 a. Estos valores son muy cercanos al 80 % el cual representa un valor mínimo de transmitancia para emplear la película como un TCO. Aunque los valores de transmitancia son cercanos entre sí, se observa que hubo una disminución del 81 al 78 % seguido de un incremento al 79 %. Esta tendencia es similar a la variación en los espesores obtenidos por la caracterización morfológica, y enlistados en la Tabla 8 y que son resultado del cambio en la potencia de trabajo aplicada. Por su parte, el efecto de la variación del flujo de gas de trabajo sobre la transmitancia de las películas TCO puede observarse en la Figura 17 b.

En la Tabla 9 se reporta la transmitancia obtenida para las muestras AZO4 y AZO5 que fueron 79 y 80 %, respectivamente. Al relacionar los resultados de transmitancia con los espesores de las películas, se llega a la conclusión de que, al aumentar el flujo de gas, se incrementa la dispersión de los átomos eyectados que atraviesan el plasma, por lo que la cantidad de los átomos que llegan al sustrato es menor, disminuyen tanto la tasa de depósito como el espesor de la película AZO y se incrementa la transmitancia.

Por otra parte, la transmitancia de las películas disminuyó en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, en particular para la muestra AZO2 seguida de la AZO3. Este comportamiento puede ser explicado por un incremento en la densidad de portadores libres y la teoría de Drude ⁹⁸, cuya ecuación se describe a continuación:

$$\alpha = \frac{ne^2\lambda^2}{m^*8\pi^2Nc^3\tau} \quad \text{Ecuación 24}$$

donde α corresponde al coeficiente de absorción óptica, n es la concentración de portadores, e es la carga del electrón, λ es la longitud de onda, m^* es la masa efectiva, N es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz y τ es el tiempo de relajación de portadores. En la ecuación se puede observar la relación de proporcionalidad que existe entre α respecto a n , de tal manera que un incremento en la concentración de portadores en la película puede llevar a una mayor absorción de luz en la región de longitudes de onda más largas, lo cual resulta en una disminución de la transmitancia.

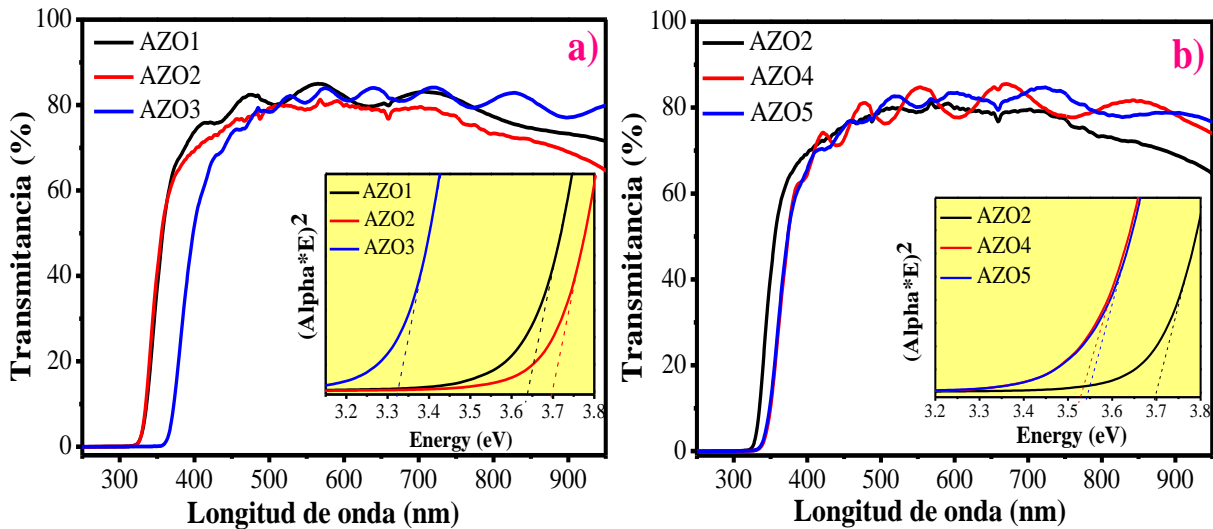


Figura 17. Espectros UV-vis de transmisión para las capas AZOX (X=1, 2, 3, 4 y 5). En los insertos se muestra la obtención del bandgap de las películas por el método de Tauc.

Por otro lado, el cálculo de los valores de ancho de banda prohibido (bandgap) se realizó al emplear el modelo de Tauc, el cual se expresa matemáticamente de la siguiente manera ⁹⁹:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 25}$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón incidente, A es una constante y E_g es la energía del bandgap. Como se puede ver, el bandgap es estimado al extrapolar la parte lineal del término de la izquierda de la ecuación en la zona de absorción superior a 10^4 cm^{-1} al eje relacionado a las energías de los fotones $h\nu$. En la parte interna de las Figura 17 a y b se muestra la extrapolación realizada para la obtención del valor de bandgap de las cinco muestras de AZO.

La Tabla 8 muestra los valores de bandgap calculados en función de la potencia de trabajo y el flujo de gas. Las muestras AZO1, AZO2, y AZO3 obtuvieron un bandgap de 3.63, 3.69 y 3.35 eV, respectivamente. Estos valores obtenidos resultaron ser mayores que el bandgap del ZnO puro (3.3-3.4 eV). Dicho aumento puede ser explicado por el efecto Burstein-Moss¹⁰⁰ el cual plantea que el nivel de Fermi localizado por debajo de la banda de conducción cambia a niveles energéticos más altos, incluso por encima del valor de la banda de conducción, con el incremento en la concentración de portadores debido al proceso de impurificación. Un exceso de portadores donados, en este caso por los átomos de Al³⁺, llenan los estados cerca de la banda de conducción y entonces, una transición de los portadores desde la banda de valencia a estados de mayor energía localizados en la banda de conducción solo puede llevarse a cabo al poblar estados energéticos localizados por encima del nivel de Fermi debido que todos los estados por debajo del nivel de Fermi están ocupados. Este efecto resulta en un ensanchamiento aparente del bandgap, por lo que los electrones de la banda de valencia requieren una energía adicional para ser excitados a la banda de conducción.¹⁰¹

d) Caracterización eléctrica

Las Figura 18 a y b muestran las propiedades eléctricas de las películas texturizadas de AZO en función del cambio en la potencia de trabajo y en el flujo de gas, respectivamente. La resistividad de las muestras fue obtenida al medir la resistividad laminar por la técnica de cuatro puntas y su correspondiente aplicación en la formula siguiente:¹⁰²

$$\rho = R_l * d \quad \text{Ecuación 26}$$

donde ρ es la resistividad, R_l corresponde a la resistividad laminar y d es el espesor de la película, en este caso se consideran los valores obtenidos por SEM.

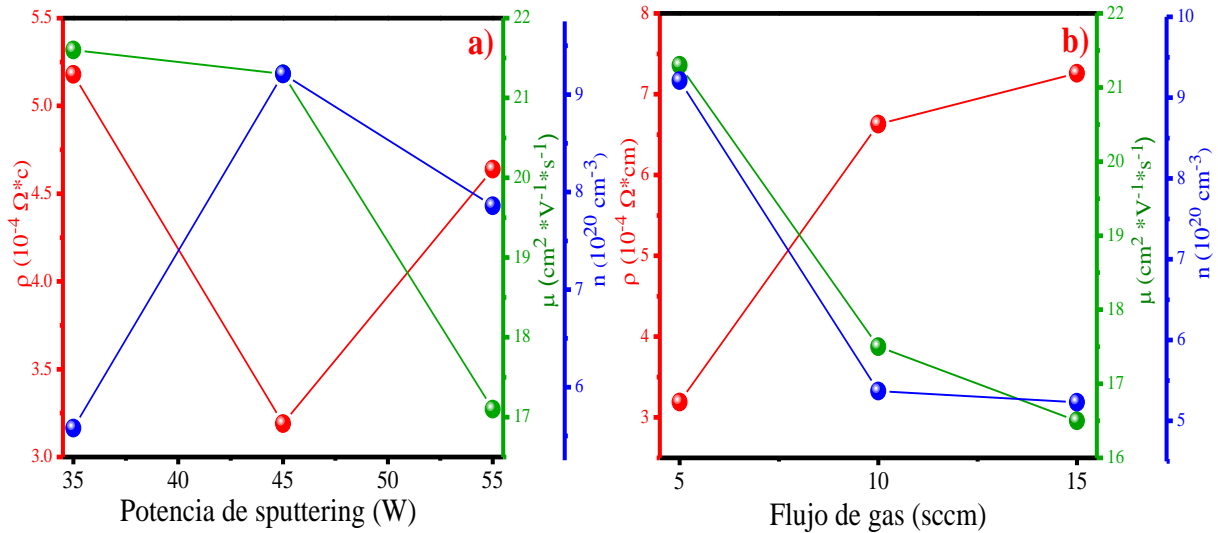


Figura 18. Propiedades eléctricas de las películas AZO con variación en los parámetros de depósito, a) potencia y b) gas de trabajo.

En la Figura 18 a se observan las propiedades eléctricas tales como la resistividad (ρ), la concentración (n) y la movilidad (μ) de portadores de carga para las películas en función de la potencia de trabajo empleada durante el proceso de depósito. La resistividad obtenida para las muestras AZO1, AZO2 y AZO3 fue de 5.18×10^{-4} , 3.19×10^{-4} y $4.64 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, respectivamente, la cual disminuyó y luego incrementó al aumentar la potencia de 35 a 45 y 55W, como se observa en la Tabla 8. La movilidad de los portadores disminuyó al aumentar la potencia de trabajo y los valores obtenidos fueron de 21.6 , 21.3 y $17.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para las muestras AZO1, AZO2 y AZO3 respectivamente. A su vez, la concentración de portadores de carga para las muestras fue de $5.58 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (AZO1), $9.21 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (AZO2), y $7.86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (AZO3) y presenta una tendencia opuesta a la resistividad. El mayor valor de la concentración obtenido por la muestra AZO2 coincide con la mayor disminución de la transmitancia en la región NIR del espectro electromagnético, lo cual como se había explicado anteriormente, corresponde con un incremento importante en el número de portadores libres.

De los resultados obtenidos, la muestra AZO2 presenta mejores propiedades eléctricas que resulta en un valor adecuado en comparación con las muestras AZO1 y AZO3. El valor de la resistividad de las películas puede ser resultado del efecto de la potencia de sputtering sobre la concentración y movilidad de los portadores de carga. Como se discutió anteriormente, un valor apropiado de potencia de sputtering aplicado resulta en la mejora de la energía cinética y difusividad de los átomos depositados sobre el sustrato, lo cual incrementa la tasa de depósito

y la cristalinidad de la película obtenida (como se reportó en DRX). Asimismo, se obtiene un buen espesor y un texturizado adecuado de la superficie (mostrado por SEM). Dicha mejora en la cristalinidad ayuda a obtener un incremento en el tamaño de cristal y en conjunto con un mayor espesor obtenido, disminuyen la densidad de defectos tales como fronteras de granos y la mejora de la movilidad de los portadores de carga.¹⁰³ En este contexto, las fronteras de grano actúan como trampas o centros de dispersión de los portadores móviles y disminuyen la concentración de éstos por efectos de recombinación en la trampas. Por otro lado, cuando la potencia de sputtering es superior a un valor óptimo, comienza a generarse un daño en las propiedades de la película depositada, como se mostró en las propiedades de la muestra AZO3.

Un análisis similar puede ser realizado para la Figura 18 b que muestra las propiedades eléctricas de las muestras AZO depositadas a diferentes flujos de gas. De la Figura 18 y de los valores reportados en la Tabla 9, se observa que la resistividad incrementó al incrementar el flujo de gas de trabajo. Los valores de resistividad obtenidos para las muestras AZO2, AZO4 y AZO5 fueron de 3.19×10^{-4} , 6.63×10^{-4} y $7.26 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ respectivamente. Asimismo, los valores de la concentración de portadores fueron 9.21×10^{20} , 5.37×10^{20} y $5.23 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y de la movilidad de los portadores fueron 21.3, 17.5 y $16.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para las muestras AZO2, AZO4 y AZO5, respectivamente. La concentración y movilidad de portadores presentaron una disminución con el incremento del flujo de gas. Las muestras presentan propiedades similares, sin embargo, las mejores propiedades eléctricas fueron obtenidas una vez más por la muestra AZO2.

Etapa 2. Depósito de una película bloqueadora (BL) de AZO y crecimiento de los nanoalambres de ZnO por la técnica VLS.

a) Caracterización estructural de la película AZO como capa bloqueadora/semilla

Como se mencionó anteriormente, la capa AZO empleada como un sustrato TCO de una DSSC tiene la función de permitir el paso de la luz incidente para llegar al sensibilizador, así como de coleccionar los portadores de carga provenientes del óxido semiconductor. Sin embargo, de exponer dicha capa con el electrolito inmerso en la celda, puede llevarse a cabo procesos de recombinación que disminuyan la eficiencia de sus funciones. Para evitar este

efecto, se hace uso de una capa bloqueadora y eléctricamente resistiva para impedir la interacción entre el TCO y el electrolito.

En este trabajo, la capa bloqueadora está compuesta de AZO la cual, fue depositada por sputtering¹⁰⁴. Los parámetros de depósito fueron similares a los empleados en el depósito de la capa TCO y se enlistan en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetro de depósito por sputtering de las capas AZO y la capa bloqueadora.

Muestra	Gas de trabajo	Flujo de gas (sccm)	Potencia [W]	Tiempo de depósito [min]	Espesor [nm]
TCO	Argón	5	45	12	840
Capa bloqueadora	Argón	30	45	5	20

La Figura 19 muestra la evolución morfológica, estructural y óptica de un fotoelectrodo compuesto por una capa TCO, una capa bloqueadora y el crecimiento de NWs de ZnO obtenidos por el método VLS. Las micrografías de la Figura 19 a y b muestran la superficie de las películas TCO y capa bloqueadora, respectivamente, las cuales fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo. En las películas depositadas por separado se puede apreciar, por un lado, la rugosidad debido al efecto de texturizado de la película TCO discutido anteriormente y, por otro lado, el depósito homogéneo y compacto de la capa bloqueadora obtenido para evitar el contacto físico entre el TCO y el electrolito.

La Figura 19 c muestra la superficie de la capa bloqueadora depositada sobre la capa TCO. En la imagen se aprecia claramente las nanopartículas de AZO como BL depositadas sobre el TCO y como el espesor es lo suficientemente delgado (20 nm) que aún permite apreciar la rugosidad de la capa TCO. El espesor de 20 nm obtenido para la capa bloqueadora resulta ser adecuado para permitir el transporte de los electrones provenientes de los nanoalambres y al mismo tiempo, gracias a que es más resistiva, evita o disminuye en gran medida los procesos de recombinación en la interfaz TCO/electrolito, pero sin llegar a incrementar demasiado la resistencia en serie de la celda DSSC.

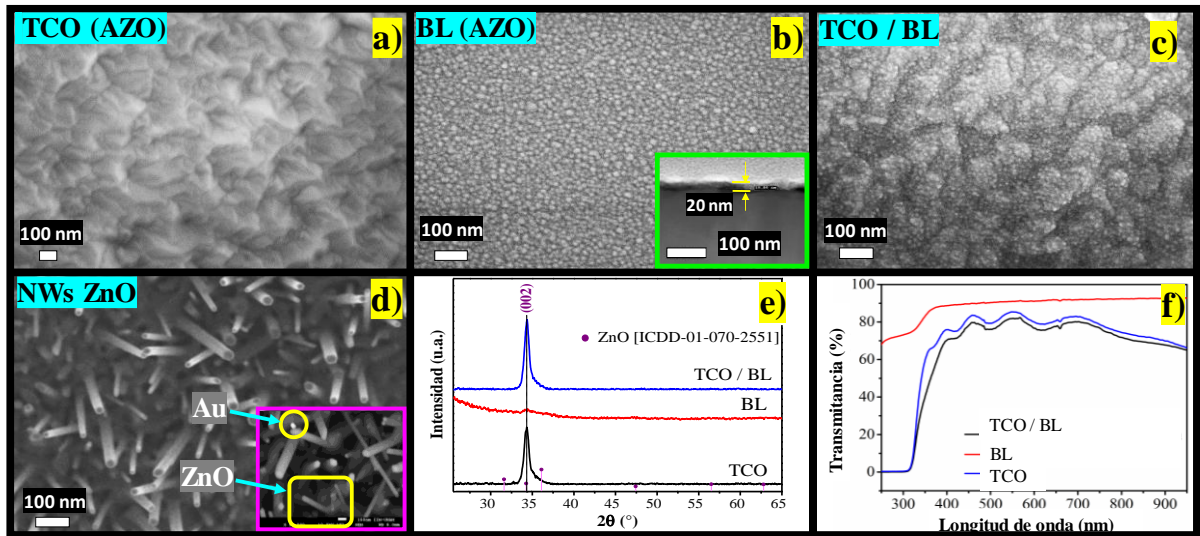


Figura 19. Micrografías de las películas a) TCO, b) Capa bloqueadora y c) TCO + capa bloqueadora y d) NWs de ZnO crecidos sobre el sustrato c). e) Difractogramas asociados a los depósitos de la capa AZO, capa bloqueadora y TCO + capa bloqueadora. f) Transmitancia de las capas a), b) y c).

En la Figura 19 d se puede observar los NWs de ZnO obtenidos por VLS crecidos sobre los sustratos de TCO más la capa BL de donde se destaca su crecimiento perpendicular al sustrato, sin embargo no presentan una alineación vertical debido a la rugosidad presente en la superficie sobre los cuales fueron crecidos (capa TCO más BL). Este resultado está acorde con la orientación de crecimiento obtenido por DRX, sin embargo, no se debe olvidar que los NWs fueron crecidos sobre la capa BL plana y sobre la capa TCO con superficie rugosa, por lo que los NWs podrían presentar ciertas inclinaciones. El inserto señalado por el cuadro rosa corresponde a una micrografía obtenida por electrones retrodispersados, donde se observa por diferencia de contraste (como función del número atómico Z) la composición superficial de la nanoestructura. En este caso, se asocia la región más brillante con nanopartícula de Au ubicada en la punta del nanoalambre, mientras que el resto de la nanoestructura, menos brillante corresponde al nanoalambre de ZnO.

Por su parte, las Figura 19 e y f presentan los difractogramas y los espectros de transmisión de las dos películas de TCO y de la película BL por separado y de un sustrato que contiene las dos películas juntas (TCO / BL). El difractograma correspondiente a la película TCO no presentó modificaciones debido al depósito posterior de la capa BL. Además, se conserva la orientación preferencial que corresponde al plano (002) que corresponde a la dirección c y es perpendicular al sustrato. Asimismo, no se identificaron fases secundarias pertenecientes a compuestos de Al_2O_3 . Finalmente, en los espectros de transmitancia se observa

que las tres películas son transparentes en la región del visible y que dicha transmitancia disminuye (de 80 a 78 %) al incrementar el número de películas depositadas.

b) Obtención de fotoelectrodos de nanoalambres de ZnO

La obtención de los fotoelectrodos de NWs de ZnO se realizó a través del crecimiento de NWs sobre sustratos TCO más la capa BL empleando la técnica VLS. Para analizar el efecto de su incorporación dentro de una celda DSSC, se estudiará el cambio en la absorbancia óptica debido a la variación de la relación de aspecto (RA) de los NWs.

La variación en la RA fue posible gracias a la obtención de NWs de ZnO de diferentes diámetros. El cambio en el diámetro de las nanoestructuras se consiguió al emplear diferentes espesores de la capa del catalizador de Au depositada.^{105,106} Los espesores empleados fueron 1, 2, 4 y 6 nm respectivamente. En la Tabla 11 se enlistan los cuatro espesores de Au empleados, así como el diámetro y la relación de aspecto resultantes de los NWs. De esta manera, se obtienen cuatro diferentes fotoelectrodos de NWs para su aplicación en una DSSC.

Tabla 11. Dimensiones de los nanoalambres de ZnO obtenidos sobre muestras con distintos espesores de la capa de Au.

Muestra	Espesor película Au (nm)	Diámetro del NW (nm)	Longitud del NW (nm)	RA
NW(d=30nm)	1	30 ± 9	3000 ± 400	100
NW(d=42nm)	2	42 ± 9	2800 ± 420	67
NW(d=60nm)	4	60 ± 10	2700 ± 500	45
NW(d=85nm)	6	85 ± 13	3000 ± 380	35

De acuerdo con los datos reportados en la tabla anterior, el efecto de emplear diferentes espesores de oro resultó en el cambio del diámetro de los NWs de ZnO obtenidos. De manera específica, se obtuvo un aumento en el diámetro de los NWs de 30 a 42, 60 y 85 nm al incrementar el espesor de la película de Au de 1 a 2, 4 y 6 nm, respectivamente. Por su parte, la longitud promedio de los nanoalambres fue de 3 μm. Con base en estos resultados, la razón de aspecto disminuyó al aumentar el diámetro de los nanoalambres. La muestra NW(d=30 nm)

compuesta por nanoalambres de 30 nm de diámetro obtuvo el mayor valor de la razón de aspecto igual a 100 y disminuyó hasta llegar a 35 para la muestra NW(d= 85nm) formada de nanoalambres de 85 nm de diámetro.

c) Caracterización estructural de los NWs de ZnO

La Figura 20 muestra los difractogramas de los cuatro fotoelectrodos compuestos por NWs de ZnO con variación en la razón de aspecto. De los difractogramas obtenidos se identificaron las fases del ZnO y Au de acuerdo con las cartas cristalográficas ICDD 01-070-2551 y ICDD 03-065-2870 para el ZnO y Au, respectivamente y sin la presencia de fases secundarias de Al_2O_3 y ZnO de la capa BL.

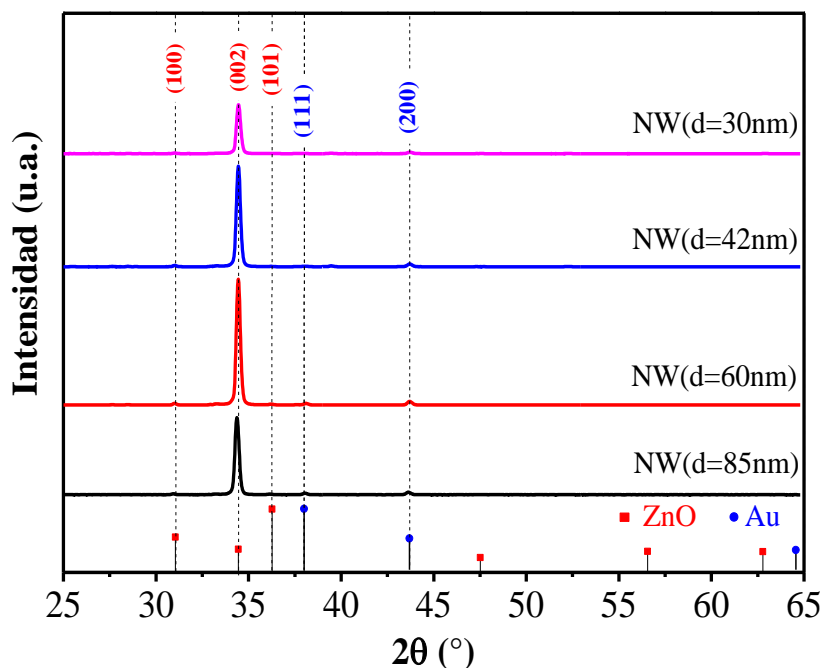


Figura 20. Difractogramas de los fotoelectrodos obtenidos mediante VLS variando el espesor de la capa de Au.

De los difractogramas obtenidos se puede observar que todas las muestras presentan una fase policristalina con la identificación de las reflexiones asociadas a los planos (100), (002) y (101) del ZnO y los planos (111) y (200) del Au. De dichas reflexiones, la correspondiente al plano (002) es la más intensa y podría sugerir una orientación preferencial de crecimiento en el eje c, perpendicular al sustrato. Para confirmar la existencia de un crecimiento orientado, fue

necesario realizar el cálculo del coeficiente de textura ($\tau_{(hkl)}$) para cada plano (hkl) en función de las intensidades relativas de acuerdo con la siguiente ecuación,^{107,108}

$$\tau_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}}}{\frac{1}{N} \sum_N \left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}} \right)} \quad \text{Ecuación 27}$$

donde $I_{(hkl)}$ representa la intensidad relativa del plano (hkl) obtenida en la medición, mientras que $I_{o(hkl)}$ corresponde a la intensidad estándar del mismo plano obtenida de una ficha cristalográfica y N es el número de picos de difracción empleados para el cálculo.

Como se observa en la Tabla 12, los cuatro fotoelectrodos obtuvieron el valor más alto del coeficiente de textura para el pico asociado al plano (002) y cuyo valor fue mayor a uno, esto implica que, en efecto, el crecimiento de los nanoalambres se realizó bajo una orientación preferencial de la dirección $\langle 001 \rangle$ el cual corresponde al eje c y es perpendicular al sustrato. Asimismo, se muestran los valores de tamaño de cristal de donde las muestras NW(d=30 nm) y NW(d=85 nm) presentan los valores más altos de 35.8 y 36.2 nm, respectivamente.

Tabla 12. Tamaño de cristal y coeficiente de textura de los fotoelectrodos de NWs de ZnO.

Muestra	Tamaño de cristal d (nm)	$\tau_{(100)}$	$\tau_{(002)}$	$\tau_{(101)}$
NW (d=30 nm)	35.8	0.028	2.969	0.002
NW (d=42 nm)	33.6	0.025	2.973	0.002
NW (d=60 nm)	34.7	0.027	2.971	0.002
NW (d=85 nm)	36.2	0.043	2.900	0.057

En la Figura 21 a se observa la micrografía TEM de un nanoalambre de ZnO perteneciente a la muestra NW (d=60 nm) de donde se puede ver el nanoalambre, y en la punta el catalizador de Au. De dicho nanoalambre se realizó la medición del diámetro a lo largo del su eje y se obtuvo un promedio de 57 nm mientras que el diámetro del catalizador de Au fue de 59 nm. Los valores de diámetro obtenidos están de acuerdo con aquellos obtenidos por SEM

para la misma muestra, incluso, los valores de diámetro del nanowire y del catalizador son similares.

Por medio de HR-TEM, Figura 21 b, se obtuvo una micrografía de alta resolución del NW señalado por los recuadros azul y rosa que corresponden a una zona del NW y al catalizador de Au, respectivamente. Después de realizar un análisis por la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) se determinó el valor de la distancia interplanar para el ZnO de 0.263 nm que se asocia al plano (002) según la ficha cristalográfica, mientras que para el Au el valor de la distancia obtenido fue de 0.238 correspondiente al plano (111). Por su parte, la Figura 21 c muestra el análisis composicional del NW de ZnO donde se identifican los elementos Zn y O a lo largo del NW y Au en la parte superior del mismo.

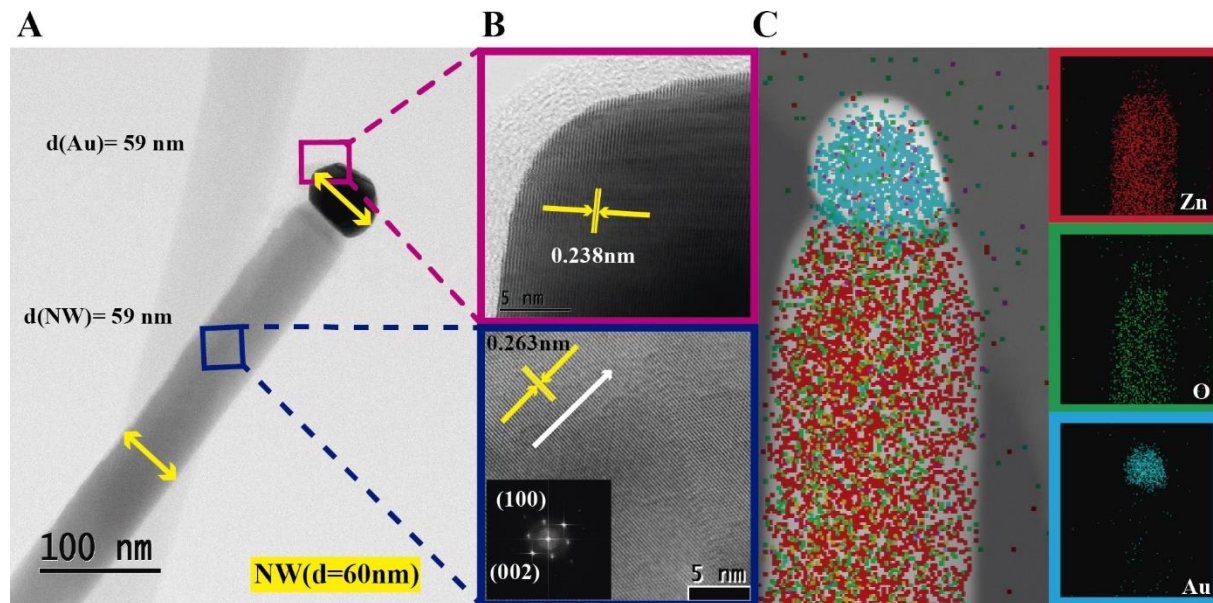


Figura 21. a) Micrografías de TEM de los NWs de ZnO en los fotoelectrodos (Insertos: Micrografías HRTEM y FFT), b) Análisis de composición elemental mediante EDS a través de micrografías de TEM.

d) Caracterización morfológica de los NWs de ZnO

La Figura 22 muestra las micrografías obtenidas por SEM en vista frontal y transversal de los fotoelectrodos compuestos por NWs de ZnO con variación en la relación de aspecto. Además, se presenta el histograma del análisis de la distribución del tamaño de diámetro de los nanoalambres y la densidad superficial calculados.

La Figura 22 a, e, i y m muestra las micrografías en vista frontal de la distribución de las nanopartículas de Au obtenidas posterior a un tratamiento térmico de 950 °C realizado sobre las películas de Au con variación en el espesor (1, 2, 3 y 4 nm), y sin la incorporación de los polvos precursores de ZnO. Este análisis resulta de gran importancia ya que como refiere la literatura, el catalizador es un material que no reacciona durante el proceso VLS y, además determinará en mayor medida el diámetro de los nanoalambres resultantes. Después de realizar una estadística para determinar el diámetro promedio se obtuvieron los valores de 30 nm, 42 nm, 60 nm y 85 nm, los cuales aumentaron al incrementar el espesor de la película de Au depositada.

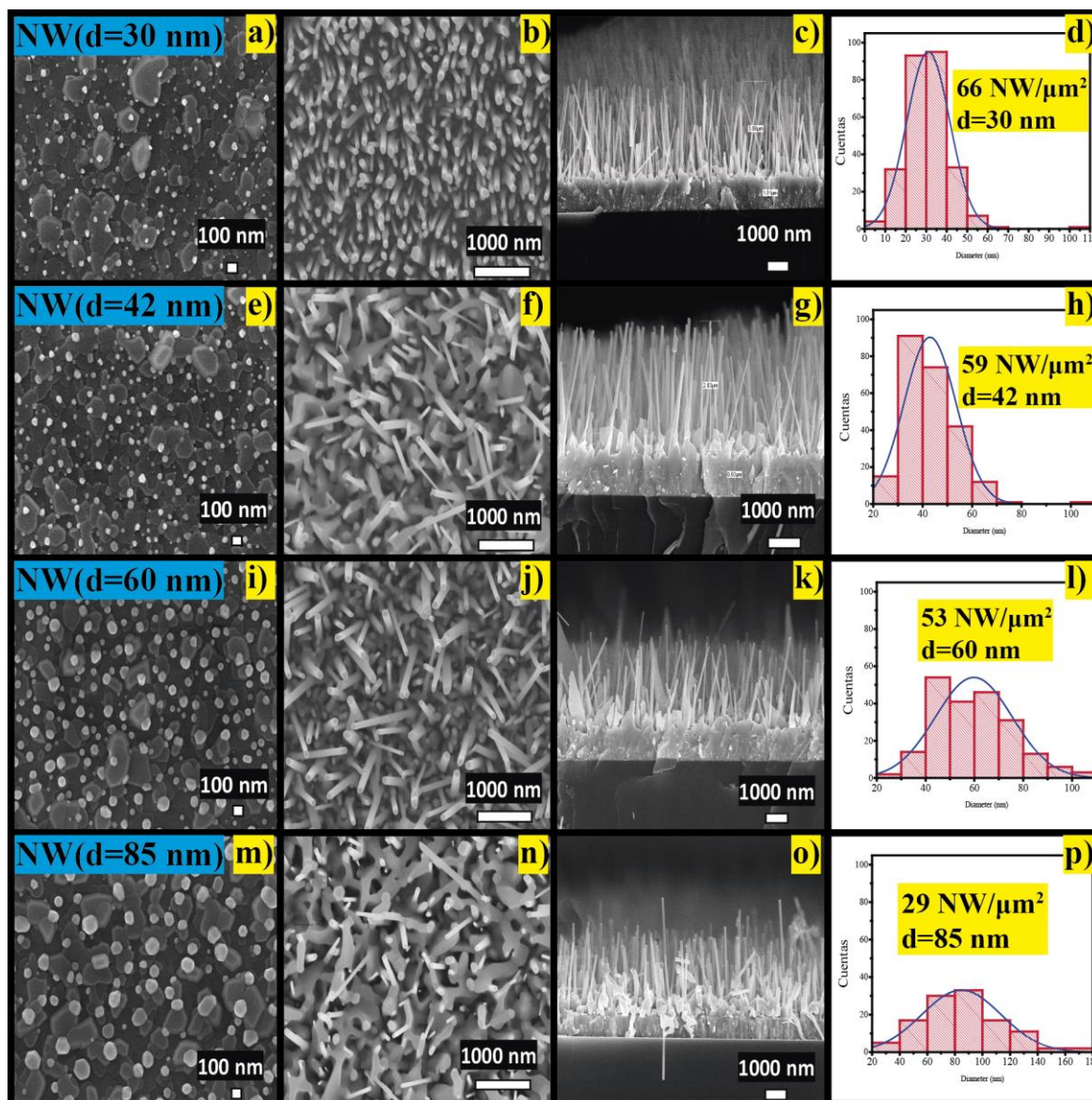


Figura 22. Micrografías en vista frontal del catalizador de Au (a, e, i y m) y de los NWs de ZnO (b, f, j y n). Micrografías en sección transversal de los NWs (c, g, k y o). Histograma de los diámetros y densidad de los NWs de ZnO (d, h, l y p) con 30 nm, 42 nm, 60 nm y 85 nm de diámetro respectivamente.

La Figura 22 b, f, j y n presenta las micrografías en vista frontal de los NWs de ZnO que componen los cuatro fotoelectrodos. La muestra NW ($d=30$ nm) exhibe un ordenamiento homogéneo, sin embargo, disminuye con el aumento en el diámetro de las nanoestructuras. Por su parte, en la Figura 22 c, g, k y o se observa la micrografía de los NWs de ZnO en vista transversal en la cual se muestra que las nanoestructuras crecieron de manera vertical, es decir, con una orientación perpendicular al sustrato y el cual es consistente con los resultados de DRX

mencionados previamente. Al realizar una estadística para obtener la longitud de los NWs, se obtiene una longitud promedio de 3 μm que se mantiene constante para todos los fotoelectrodos. Este resultado es debido a que las condiciones de crecimiento empleadas en el proceso VLS se mantuvieron constantes para todas las muestras, y en este sentido, la longitud de los nanoalambres es un parámetro que depende de la cantidad de polvos precursores y el tiempo de tratamiento los cuales fueron 0.2 g y 1 h, respectivamente (Tabla 11). Al igual que en vista frontal, se observa una homogeneidad alta en la longitud y ordenamiento de los NWs para la muestra NW ($d=30$ nm) la cual disminuye nuevamente con el incremento en el diámetro.

Finalmente, la Figura 22 d, h, l y p presenta el histograma de la distribución del diámetro de los NWs de ZnO obtenidos para cada fotoelectrodo, así como la densidad por unidad de área. Como se puede observar, la uniformidad en el diámetro disminuye conforme incrementa el tamaño promedio medido. Una tendencia similar es observada para la densidad por unidad de los NWs contados, siendo el valor más alto de 66 $\text{NW}/\mu\text{m}^2$ seguido de 59, 53 y 29 $\text{NW}/\mu\text{m}^2$. Los resultados obtenidos de este estudio morfológico revelan que es posible tener un control sobre algunos parámetros de los NWs como son el diámetro, la longitud, la homogeneidad y la densidad de los NWs de ZnO crecidos sobre sustratos TCO más una capa bloqueadora. Estos resultados tienen como consecuencia un cambio en el valor de la relación de aspecto, que como se ha mencionado, es un parámetro relacionado con el valor del área superficial disponible de interactuar con el colorante N719 para el caso de una DSSC. De acuerdo con los resultados obtenidos hasta el momento, y de los reportados en la Tabla 11, se puede sugerir que la muestra NW ($d=30$ nm) es un fotoelectrodo que presenta mayor ordenamiento y uniformidad de las nanoestructuras, aunado al alto valor de relación de aspecto obtenido ($RA=100$).

e) Caracterización óptica de los NWs de ZnO

La Figura 23 a y b muestra el espectro de transmisión y el coeficiente de absorción de los fotoelectrodos de NWs de ZnO sin sensibilizar aún con el colorante N719. En el espectro de transmitancia, la señal en la región UV del espectro electromagnético es casi nula debido a las propiedades absorbentes del ZnO, sin embargo, la transmitancia aumenta con el incremento en la longitud de onda. Asimismo, es posible observar la contribución de la absorción plasmónica debido al catalizador de Au localizado en la punta de los NWs entre las longitudes de 450 nm y 600 nm aproximadamente. La transmitancia de los fotoelectrodos obtenidos disminuye conforme aumenta la RA o bien, el diámetro de NWs. Este resultado puede tener un efecto sobre las propiedades de absorción de la radiación incidente del fotoelectrodo indicando

que una mayor transmitancia permitirá un mayor paso de la luz incidente hasta el sensibilizador (dye-N719). Por otro lado, un coeficiente de absorción efectivo (α) es un parámetro que puede ser calculado empleando la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad \text{Ecuación 28}$$

Siendo d el espesor y T la transmitancia del fotoelectrodo de NWs de ZnO. Como se puede observar, el coeficiente de absorción efectivo disminuye con el aumento en la longitud de onda e incrementa conforme aumenta la RA de los NWs.

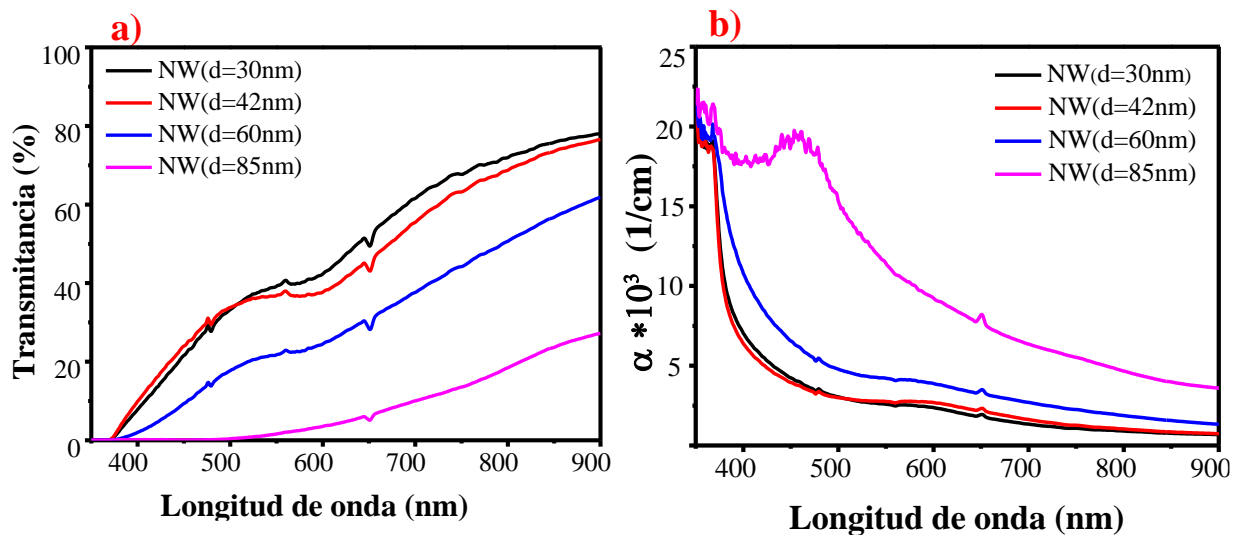


Figura 23. a) Transmitancia y b) coeficiente de absorción efectivo de los fotoelectrodos de NWs de ZnO.

La Figura 24 a y c muestra el cambio en la transmitancia y en el coeficiente de absorción efectivo del fotoelectrodo NW($d=30$ nm) cuyos componentes son el depósito de la capa TCO, capa bloqueadora (BL), el crecimiento de los nanoalambres (TCO/BL/NW($d=30$ nm)) y la sensibilización con el colorante N719 (TCO/BL/NW($d=30$ nm)/DYE).

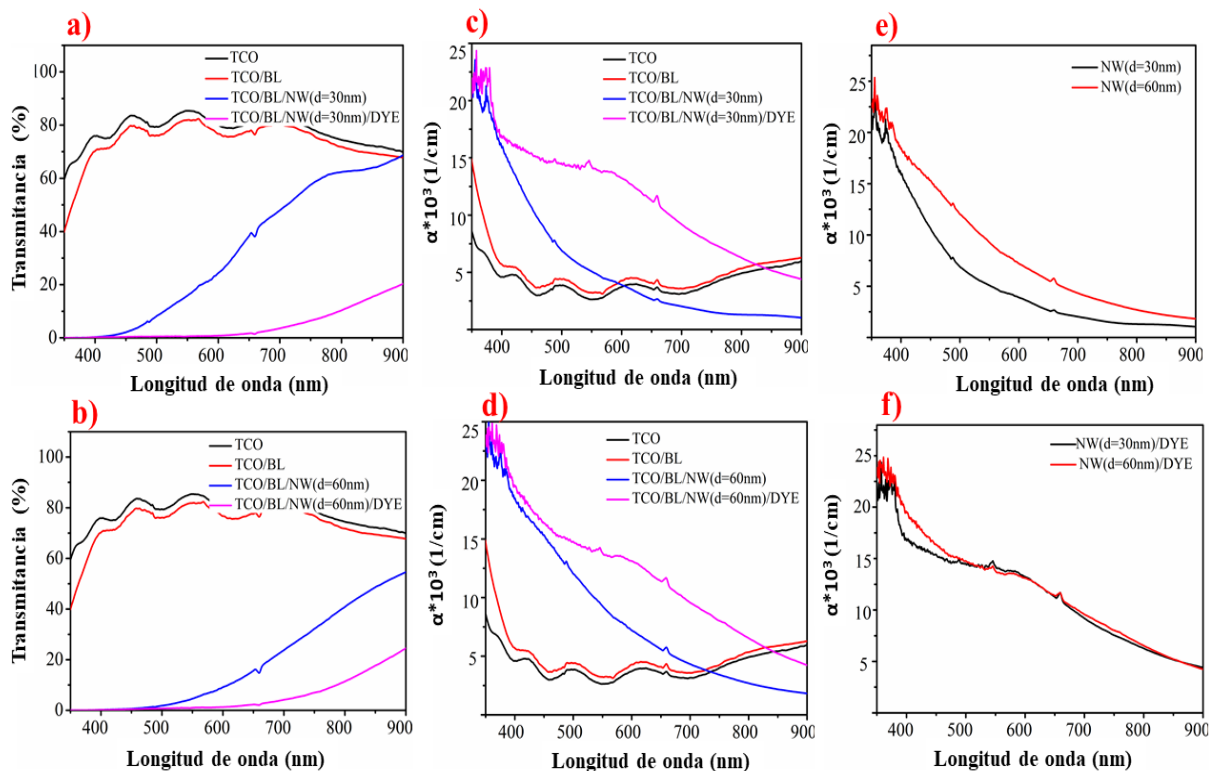


Figura 24. (a y b) Transmitancia, (c y d) coeficiente de absorción de las muestras NW(d=30nm) y NW(d=60nm) respectivamente. (e y f) Comparación del coeficiente de absorción de las muestras antes y después de sensibilizar con el colorante N719.

Como se puede observar, la máxima transmitancia es obtenida para el depósito de la capa TCO y disminuye cuando se deposita una segunda película BL, que corresponde a la muestra TCO/BL. Posteriormente, la transmitancia disminuye nuevamente cuando se lleva a cabo el crecimiento de los NWs, y disminuye aún más cuando el fotorreactivo es sensibilizado con el colorante N719, como se muestra en dicha figura. Este comportamiento es resultado del aumento en la capacidad de absorción de la radiación solar incidente por parte de los NWs de ZnO, de las propiedades plasmónicas del catalizador de Au, pero principalmente del sensibilizador N719. Por su parte, el coeficiente de absorción efectivo de este fotorreactivo es mostrado en la Figura 24 c de donde se observa que α aumenta con el número de componentes en el intervalo de 350-600 nm y destaca con la incorporación del colorante debido a sus fuertes propiedades de absorción en el intervalo del visible. Esta misma tendencia es observada para la transmitancia y el coeficiente de absorción asociados al fotorreactivo NW(d=60 nm), Figura 24 b y d, respectivamente.

Por su parte, la Figura 24 e muestra la comparación de α para los fotoelectrodos NW(d=30 nm) y NW(d=60 nm) previo a la sensibilización, de donde se observa que α disminuye con el aumento en la longitud de onda y aumenta con la disminución de la RA de los fotoelectrodos (RA=100 y 45). Sin embargo, como se muestra en la Figura 24 f el efecto de la razón de aspecto se vuelve menos significativo después de la sensibilización con el colorante N719 ya que el coeficiente de absorción es prácticamente el mismo en la región del visible del espectro. Este comportamiento es atribuido nuevamente a las buenas propiedades de absorción del colorante.

La Figura 25 a muestra los espectros UV vis en modo absorbancia del colorante N719 y de los fotoelectrodos de NWs de ZnO (sin sensibilizar). De los espectros de absorbancia se puede observar el correspondiente al colorante N719 donde se identifican tres bandas de absorción principales, dos en la región UV (311 nm y 383 nm) y una en el visible (525 nm) y se extiende hasta los 700 nm. Para el caso de los fotoelectrodos de NWs de ZnO se observa un espectro que incluye una banda de absorbancia intensa en la región UV y que disminuye entre los 350 y 400 nm y se vuelve casi nula en la región visible y NIR. Dicha banda en el UV es característica del ZnO y la caída en la señal está relacionada con el bandgap del material (3.3 eV).

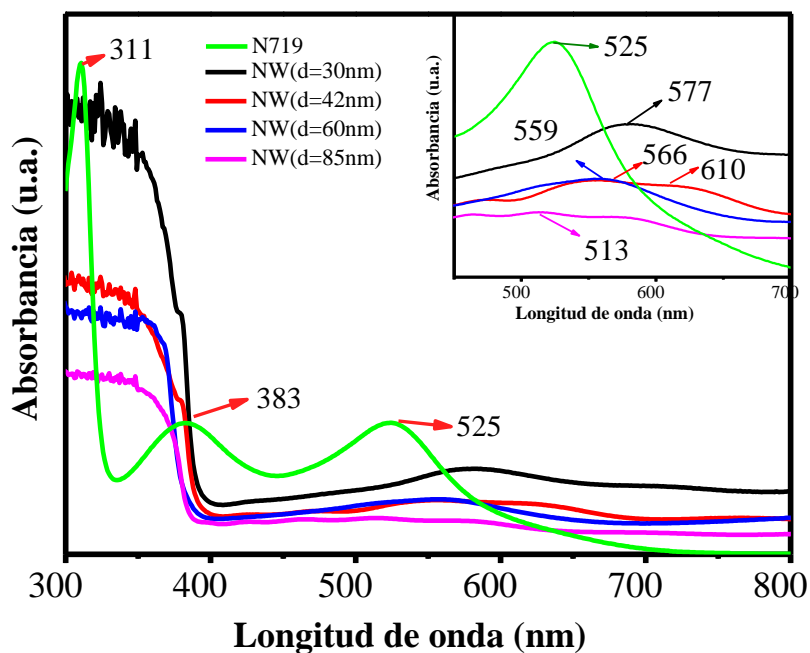


Figura 25. Espectro de absorbancia del colorante N719 y de los cuatro fotoelectrodos de NWs de ZnO sin sensibilizar.

Además, es posible observar variaciones en la intensidad de la banda en el UV, los cuales pueden ser asociados al cambio en la relación de aspecto de los fotoelectrodos analizados. Específicamente, se observa que la banda más intensa corresponde a la muestra NW ($d=30$ nm) que presenta los más altos valores de densidad de nanoalambres formados (66 NW/ μm^2) y de RA=100. Posteriormente, la intensidad disminuye conforme disminuye el valor de la relación de aspecto y la densidad de NWs. Este resultado refleja el efecto del área superficial de las nanoestructuras y la cantidad de NWs sobre la capacidad de absorción de la radiación incidente en la región UV, seguida de un incremento en la formación de enlaces con el colorante N719 para su aplicación en una DSSC.

Por otro lado, dentro de la Figura 25 se muestra una amplificación de los espectros de absorbancia de los fotoelectrodos y el colorante N719 los cuales fueron acotados entre los 450 y 700 nm. En los espectros se pueden observar algunas bandas de absorción en la región del visible que son atribuidas a la absorción debida a la resonancia de plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés) de las nanopartículas de Au que se ubican principalmente en las puntas de los nanoalambres de ZnO crecidos por la técnica VLS. La posición de las bandas en el visible (577, 610, 566, 559 y 513 nm) disminuyeron al incrementar el tamaño de la nanopartícula de Au de tal manera que la muestra NW ($d= 30$ nm) cuyo diámetro promedio de nanopartícula de Au es de 30 nm es la que presenta una mayor absorbancia en la región visible del espectro.

La resonancia de plasmón superficial (SPR) consiste en la oscilación colectiva de los electrones libres en las nanopartículas metálicas excitadas por el campo electromagnético de la luz incidente. Cuando los electrones de la nanopartícula son confinados en tres dimensiones, las oscilaciones de los electrones inducen un campo eléctrico alrededor de la nanopartícula el cual puede ser más grande que el campo eléctrico de la radiación incidente.¹⁰⁹ En una celda DSSC, el efecto de SPR ha sido aplicado para incrementar la capacidad de absorción de la radiación solar por parte del fotoelectrodo debido a que las nanopartículas de Au pueden dispersar la luz cuya longitud de onda sea cercana a la de SPR. De los espectros obtenidos para los diferentes fotoelectrodos, las longitudes de onda de SPR obtenidas (513-577 nm) son cercanas al pico de absorción (525 nm) del colorante por lo que la luz adicional que es dispersada por las nanopartículas de Au puede ser absorbida por el sensibilizador.¹¹⁰⁻¹¹²

f) Caracterización química de los NWs de ZnO

Por otra parte, la Figura 26 muestra los espectros FTIR en modo transmitancia del colorante N719 y de los fotoelectrodos de NWs de ZnO (sin sensibilizar) obtenidos en el intervalo de 500-4000 cm^{-1} . Las bandas en 1370, 1610, 1542, 1730 y 2100 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento simétrico y antisimétrico de los grupos carboxilato, los modos aromáticos de los anillos bipyridina, el modo de estiramiento del enlace C=O del grupo ácido carboxílico y el enlace del rutenio con el grupo tiocianato (NCS), respectivamente.^{109,113}

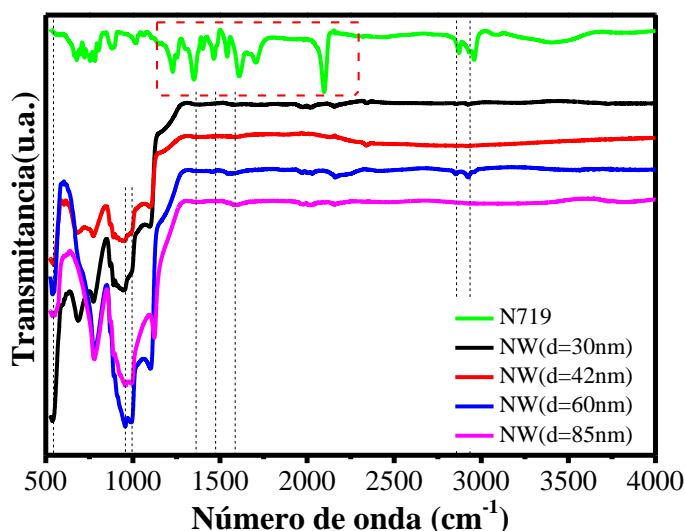


Figura 26. Espectro FTIR del colorante N719 y los fotoelectrodos de NW de ZnO.

Para los fotoelectrodos de NWs ZnO, la banda en 534 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de estiramiento del enlace Zn-O.¹¹⁴ La banda en 802 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento del enlace C-O=C, mientras que las bandas entre 850, 1200 y 1379 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones C-O o C-O-C.¹¹⁵ Las bandas presentes entre 1400-1500 cm^{-1} corresponden a enlaces C=O, mientras que la banda en 1626 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de doblamiento del enlace O-H.¹¹³ Las bandas ubicadas entre 2858 y 2930 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de estiramiento del enlace C-H.¹¹⁵ La presencia de los grupos hidroxilo (O-H) y carboxilo (C=O) son debido a la presencia de dióxido de carbono y agua en la atmósfera de la cámara del espectrómetro.

La eficiencia de una DSSC y en especial la fotocorriente generada depende de diversos factores tales como el proceso de inyección de carga, es decir, de los enlaces formados entre

las moléculas del colorante N719 y la superficie de los NWs de ZnO, y por ello es importante emplear nanoestructuras con un alto valor de relación de aspecto. En este trabajo, se obtuvieron fotoelectrodos de NWs de ZnO con variación en el diámetro (30, 42, 65 y 85 nm) y longitud constante (3 μm), de tal manera que pudieron obtenerse nanoestructuras con altos valores de la razón de aspecto y alta densidad superficial; en consecuencia, es de esperar que una mayor cantidad de colorante N719 pueda sensibilizar la superficie de los nanoalambres y así mejorar la capacidad de absorción de la radiación incidente. Adicionalmente, la presencia de las nanopartículas de Au en la superficie de los NWs representa otro parámetro importante que ayuda a incrementar la absorción de la radiación debido al efecto SPR, como lo muestran los resultados obtenidos por UV-Vis. Sin embargo, resulta de gran utilidad entender el efecto de la presencia de dichas nanopartículas en el mecanismo de la generación y recombinación de los electrones fotogenerados.

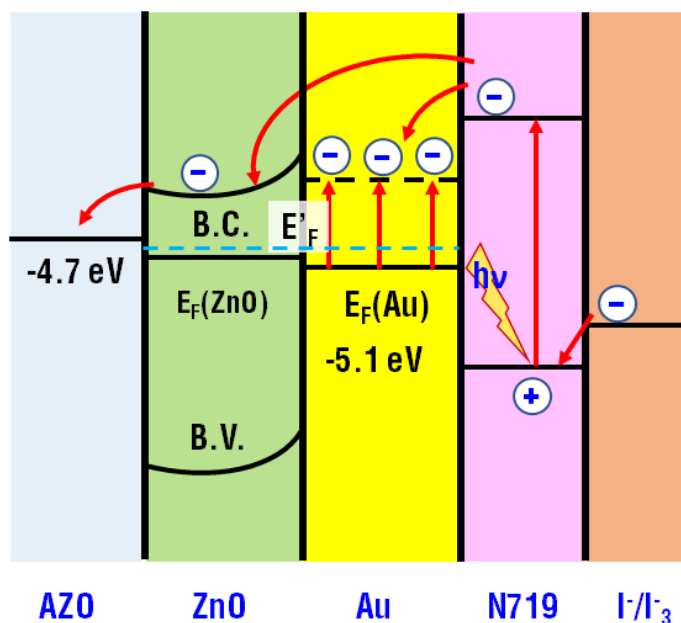


Figura 27. Diagrama de los niveles de energía para una DSSC compuesto de NWs de ZnO y Au.

En la Figura 27 se observa el diagrama de los niveles energéticos de una celda DSSC compuesta por un fotoelectrodo de ZnO con nanopartículas de Au en la superficie y sensibilizado con el colorante N719. Las flechas rojas indican el proceso de transferencia de los electrones fotogenerados que inicia con la absorción de la radiación incidente por parte del colorante, de tal manera que los electrones del nivel HOMO son excitados al nivel LUMO seguido de su transferencia hacia la B.C. del ZnO vía nanopartículas de Au para ser colectadas por el electrodo TCO y por medio de un circuito externo, llegar al electrolito para regenerar al

colorante oxidado. Debido a la incorporación de las nanopartículas de Au, se pueden establecer dos mecanismos de transferencia electrónica del colorante al NWs de ZnO. El primero sugiere que una vez que los electrones excitados se encuentran en el nivel LUMO del colorante, éstos son transportados a la B.C. del ZnO vía efecto túnel a través de las nanopartículas de Au. El segundo mecanismo propone dos pasos: a) los electrones fotogenerados son inyectados a las nanopartículas de Au generando una acumulación por lo que el nivel de Fermi del Au, $E_F(\text{Au})$, cambia a niveles más negativos de tal manera que logra alinearse con el nivel de Fermi del ZnO, $E_F(\text{ZnO})$, llevando a un nivel de Fermi uniforme (E'_F) en la interfaz ZnO/Au. La transferencia de los electrones fotogenerados desde las nanopartículas de Au a los NWs de ZnO ocurre debido al equilibrio de carga alcanzado por el sistema.¹⁰⁹

Por su parte, el proceso de recombinación en el fotoelectrodo de una DSSC puede ocurrir en la interfaz NWs ZnO/colorante y NWs ZnO/electrolito. Sin embargo, gracias a la presencia de las nanopartículas de Au, la recombinación puede ser reducida debido a la formación de una barrera Schottky en la interfaz NWs ZnO/Au la cual impide el transporte electrónico desde la B.C. del ZnO hacia el colorante o el electrolito oxidados, cuyos niveles de energía son menores que la B.C. del ZnO. La formación de la barrera Schottky es debida a que la función de trabajo del Au (5.1 eV) es mayor que la afinidad electrónica del ZnO (4.2 eV).
110,111,116

Etapa 3. Sensibilización de los fotoelectrodos con el colorante N719

Una vez que se obtuvieron los fotoelectrodos de NWs de ZnO con variación en la razón de aspecto, se procedió a sensibilizarlos con el colorante N719. La Figura 28 muestra el proceso desarrollado para la obtención del fotoelectrodo y del contraelectrodo de una DSSC. Las Figura 28 a y b muestra el área efectiva del fotoelectrodo seguida del proceso de sensibilización. En la Figura 28 c se puede observar el cambio de color en la película de NWs de ZnO pasando de gris a violeta debido a la incorporación del colorante en la superficie de los NWs de ZnO. Finalmente, se procedió a depositar por sputtering una película de plata que funcionará como contacto para la medición de la curva IV. Por otro lado, el contraelectrodo fue elaborado al realizar dos perforaciones en un sustrato TCO, como se muestra en la Figura 28 d. Los orificios serán empleados para la inyección del electrolito durante el ensamblado de la celda DSSC. Posteriormente se depositó por sputtering de una película de Pt de 1 cm^2 , de tal manera que el área de la película coincida con el área activa del fotoelectrodo. Asimismo, se depositaron los contactos de Ag, como se observa en la Figura 28 e.

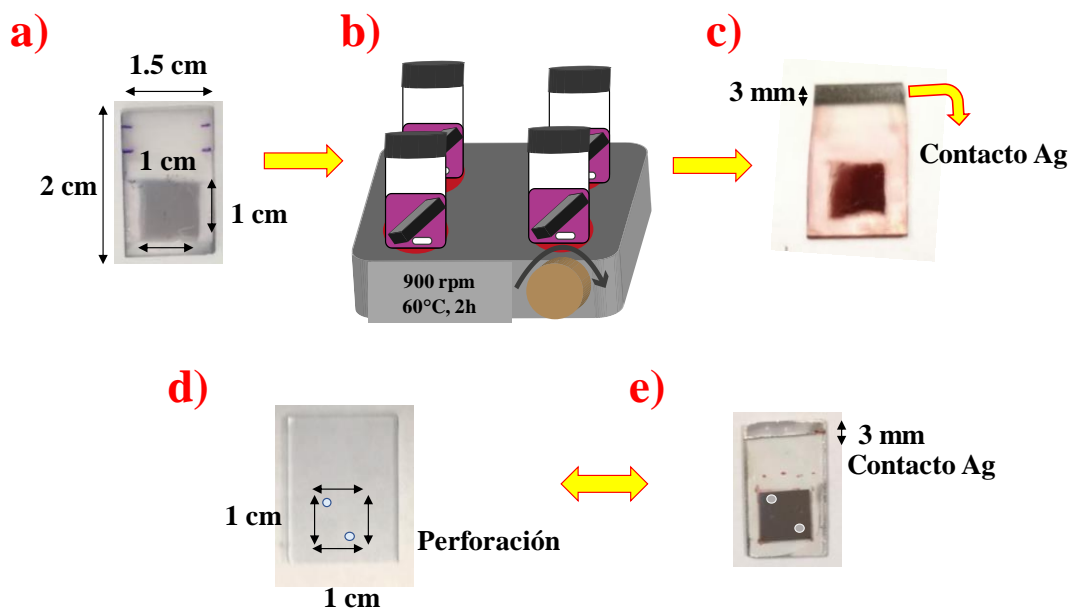


Figura 28. Obtención de los electrodos de una DSSC: a) fotoelectrodo de NWs ZnO, b) sensibilización del fotoelectrodo, c) colocación del contacto de Ag, d) perforación del contraelectrodo y f) depósito de Pt y contacto de Ag.

El ensamblado del dispositivo final se muestra en la Figura 29. La unión de los electrodos se realizó poniendo en contacto el área activa de ambos electrodos y fueron sellados con un polímero, Figura 29 a. Posteriormente en la Figura 29 b se observa de color amarillo al electrolito inyectado por los orificios en el contraelectrodo, seguido de su sellado con el mismo polímero.

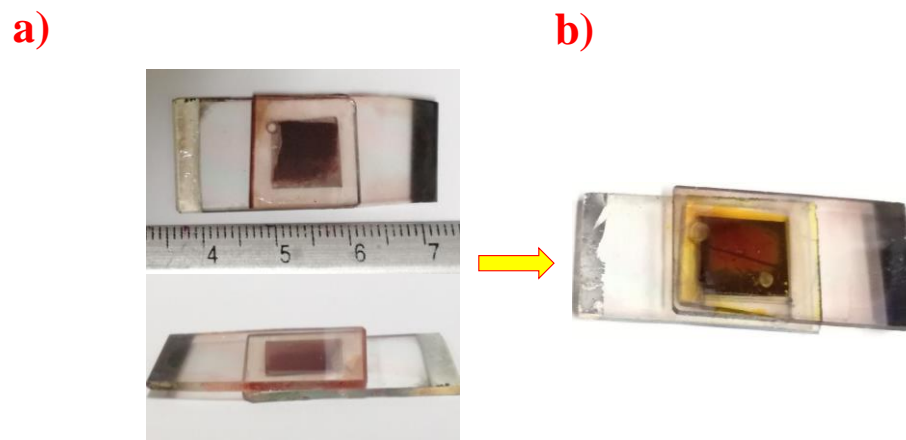


Figura 29. Ensamblado de una DSSC. a) Unión de los electrodos y b) sellado de la celda.

5.2 Resultados teóricos

De acuerdo con el estudio previo reportado por Nguyen¹⁵ y tomando en cuenta las propiedades ácidas-básicas del colorante N719, dicho compuesto tiene la capacidad de presentar modificaciones químicas en su estructura debido a cambios que ocurren en el medio en el que está inmerso, de esta manera, algunos ligandos son sustituidos de manera natural o inducida.

Uno de los principales efectos generados en la estructura del colorante N719 es la deprotonación o pérdida de protones debido a cambios en el pH del medio. Como se tiene reportado en la literatura, un aumento del pH implica una disminución en el número de protones presentes en su estructura molecular y una disminución en el pH provoca el efecto inverso.¹¹⁷⁻¹¹⁹ La cantidad de protones resultantes tienen un efecto posterior en la eficiencia de una celda DSSC, mismo que fue explicado anteriormente. En adición a cambios en el pH, la sustitución de ligandos en la estructura provoca variaciones en las propiedades físicas y químicas de la molécula, las cuales pueden afectar de manera negativa o positiva la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

En la Tabla 13 se enlistan los derivados del N719 estudiados en este trabajo y que han sido reportados de manera experimental por Nguyen et al.¹⁵ Las modificaciones químicas en la molécula original N719 se realizaron por la sustitución del ligando isotiocianato NCS por diferentes ligandos (Y) y además, se considera al sistema con carga cero (neutra) y -2 (di-aniónico) que corresponden a los sistemas completamente protonado y doblemente desprotonado, respectivamente. Los resultados obtenidos en este estudio fueron publicados en la revista *The Journal of Physical Chemistry A*.¹²⁰

Tabla 13. Derivados del colorante N719 neutros y di-aniónicos estudiados en este trabajo.¹²⁰

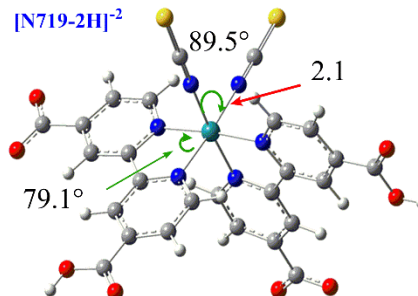
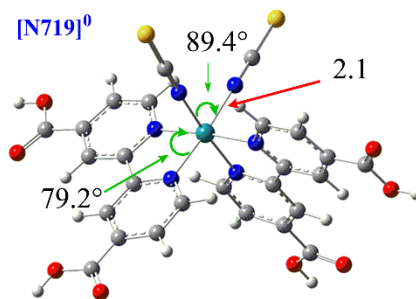
Ligando posición X	Ligando posición Y	Nomenclatura Derivado neutro	Nomenclatura Derivado di-aniónico
NCS	NCS	[N719] ⁰	[N719] ⁻²
SCN	NCS	[N719-2] ⁰	[N719-2] ⁻²
NCS	NC-CH ₃	[N719-3] ⁰	[N719-3] ⁻²
NCS	NC-CH ₂ -CH ₂ OCH ₃	[N719-4] ⁰	[N719-4] ⁻²
NCS	4-TBP	[N719-5] ⁰	[N719-5] ⁻²
NCS	H ₂ O	[N719-6] ⁰	[N719-6] ⁻²
NCS	CN	[N719-7] ⁰	[N719-7] ⁻²
CN	CN	[N719-8] ⁰	[N719-8] ⁻²
SCN	NC-CH ₃	[N719-9] ⁰	[N719-9] ⁻²
SCN	NC-CH ₂ -CH ₂ OCH ₃	[N719-10] ⁰	[N719-10] ⁻²

La Figura 30 muestra las geometrías optimizadas de los derivados del N719 donde las flechas verdes señalan a los ángulos de enlace y las flechas rojas refieren a las distancias de enlace. En la figura se observa que tanto los ángulos y enlaces cercanos al átomo metálico de Ru son similares, y esta tendencia es observada de manera general en todos los derivados, independientemente del ligando sustituyente y la carga de éste. Sin embargo, cuando el ligando isotiocianato [NCS]⁻ es sustituido por su isómero tiocianato [SCN]⁻, el ligando cambia de una posición perpendicular al plano de la molécula N719 a una configuración cuasi-perpendicular al plano de la molécula, como se observa para el sistema N719-2.

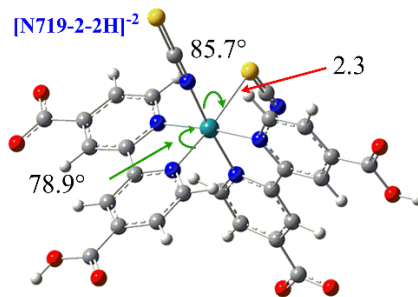
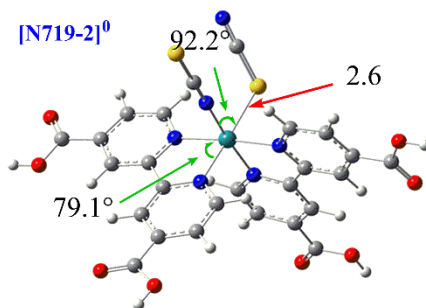
**Estructuras optimizadas
(neutra)**

**Estructuras optimizadas
(di-anionica)**

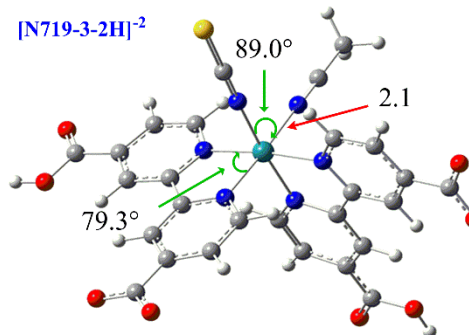
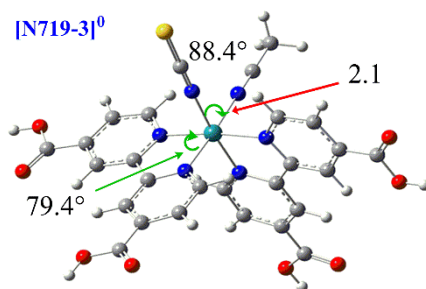
N719



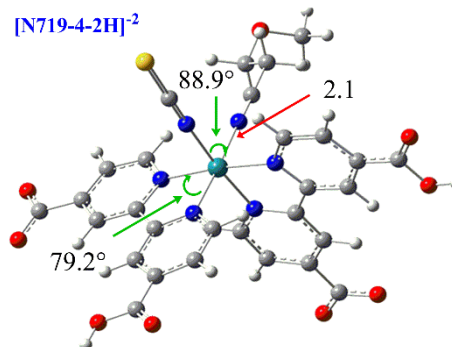
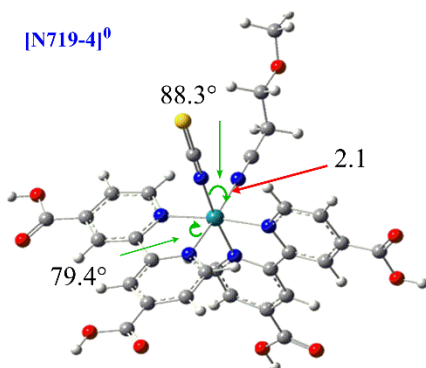
N719-2

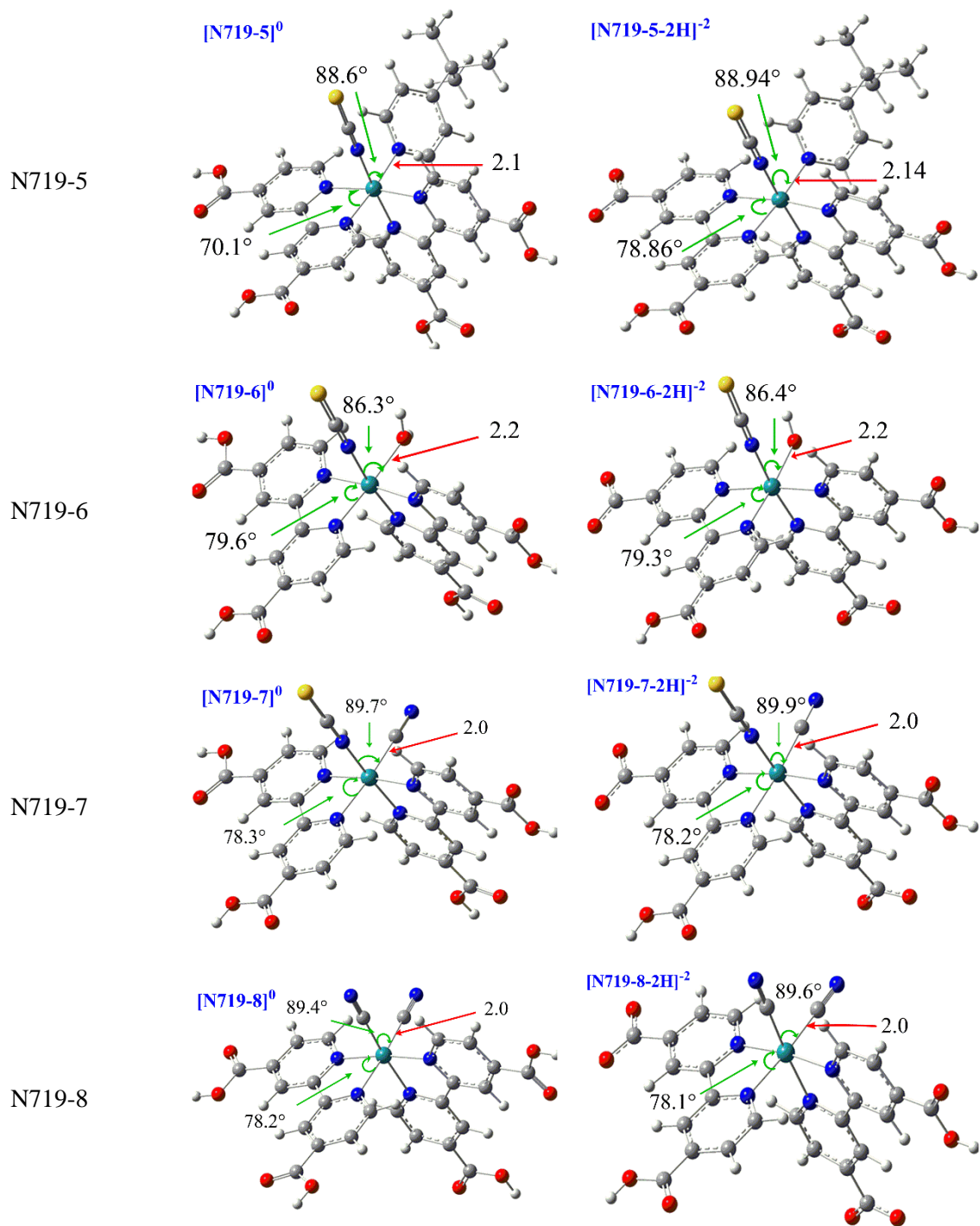


N719-3



N719-4





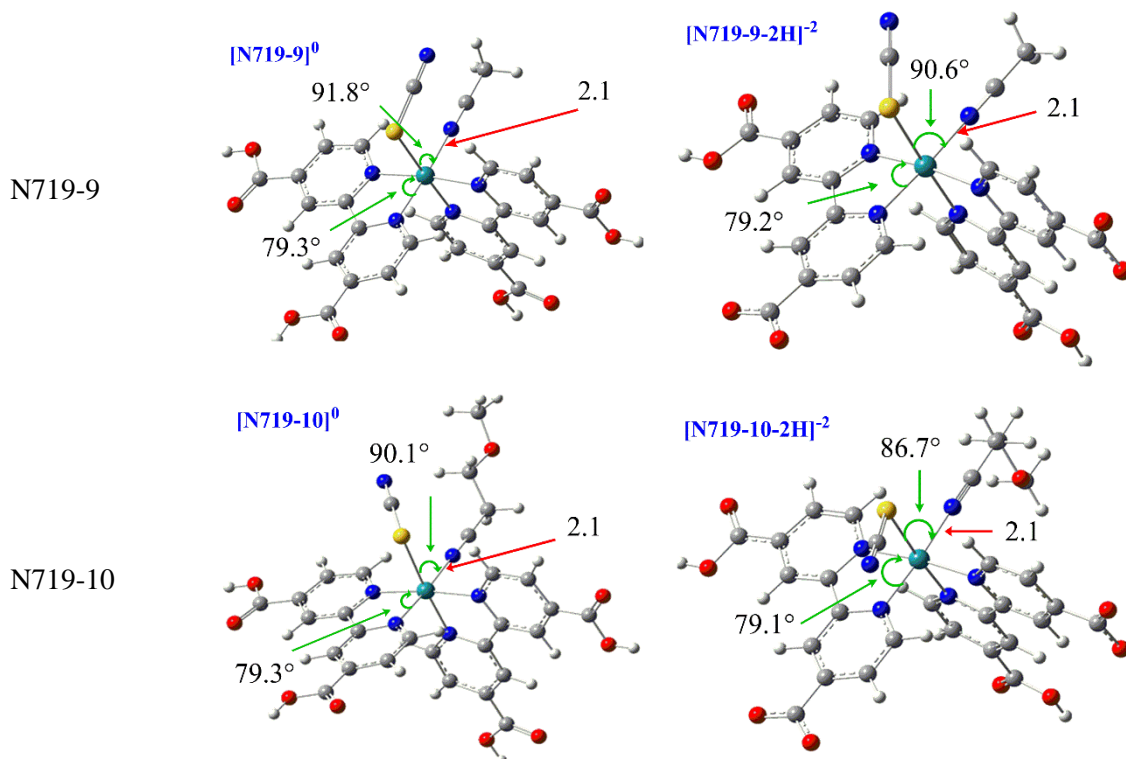


Figura 30. Geometrías optimizadas de los derivados del N719 neutros (izquierda) y di-aniónicos (derecha). Las distancias (Angstroms) y ángulos (grados) se encuentran marcados con flechas rojas y verdes respectivamente.

En la Figura 31 se observa la comparación de los espectros UV-visibles calculados para el colorante N719 (neutro y di-aniónico) y del espectro obtenido de manera experimental (obtenido usando un espectrofotómetro Shimadzu1800 UV-Vis). Cabe señalar que todos los espectros fueron obtenidos para el colorante N719 en una disolución de etanol.

Como se puede observar, los tres espectros UV-Vis presentan una banda de absorción a una longitud de 300 nm ubicada en la región del ultravioleta y la cual corresponde a las transiciones ligando-ligando o intraligando ($\pi - \pi^*$) de los ligandos bipyridina.¹²¹ La banda de absorción ubicada en el rango de 467-607 nm corresponde a una transición de transferencia de carga del metal al ligando (MLCT, por sus siglas en inglés) que ocurre entre los orbitales $d\pi$ del átomo de Ru(II) y los orbitales π^* del ligando bipyridina-carboxilato.¹¹⁷

Por otro lado, del espectro UV-Vis para el sistema neutro, se observa una intensa banda en el intervalo de 450 a 500 nm. El espectro del sistema di-aniónico presenta dos bandas en el

visible similares a las que tiene el espectro experimental, pero dichas bandas muestran un corrimiento hacia longitudes de onda mayor respecto al último (experimental).

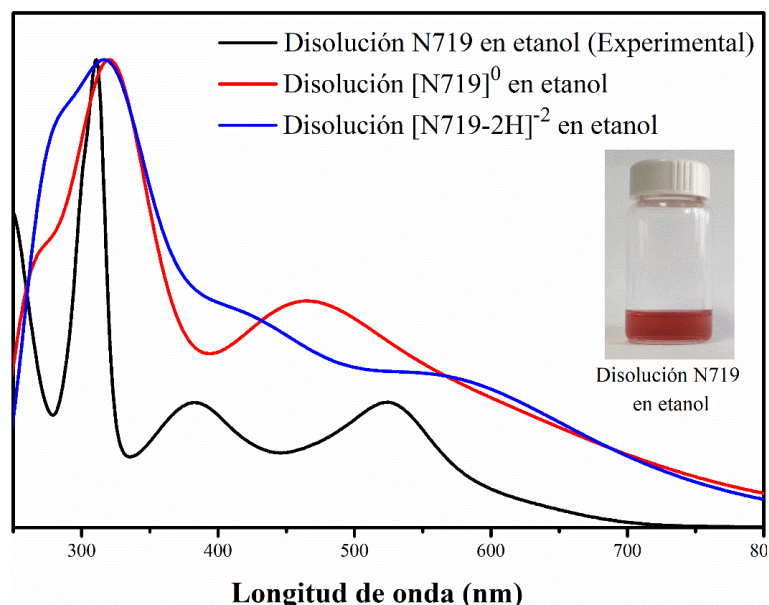


Figura 31. Comparación de los espectros UV-Vis de los derivados del N719 (neutros y di-aniónicos) y experimental.

La Figura 32 a y b muestra los espectros calculados de los derivados del N719 neutros y di-aniónicos. Los derivados neutros y di-aniónicos que contienen los ligandos NC-CH₃, 4-TBP o NC-CH₂-CH₂OCH₃ muestran en su espectro de absorción una banda de absorción extensa centrada en 400 nm mientras que, los derivados neutros [N719-2, N719-7 y N719-8] que poseen los ligandos NCS y CN en su estructura, presentan una banda de absorción angosta ubicada entre 400-500 nm y dos bandas de absorción definidas entre los 200 y 300 nm. Sin embargo, los derivados di-aniónicos [N719-2, N719-7 y N719-8] presentan dos bandas de absorción, Figura 32 b, ubicadas entre los 400 y 600 nm, las cuales son similares a las obtenidas en el espectro de absorción experimental del colorante N719 mostrado en la Figura 31. Los cambios en el espectro de absorción son el resultado de la carga eléctrica y de las modificaciones químicas presentes en los derivados, debido a que dicho espectro depende de las transiciones electrónicas del tipo intraligando o MLCT del sistema, las cuales dependen de las propiedades químicas de los grupos funcionales presentes^{15,122-124}

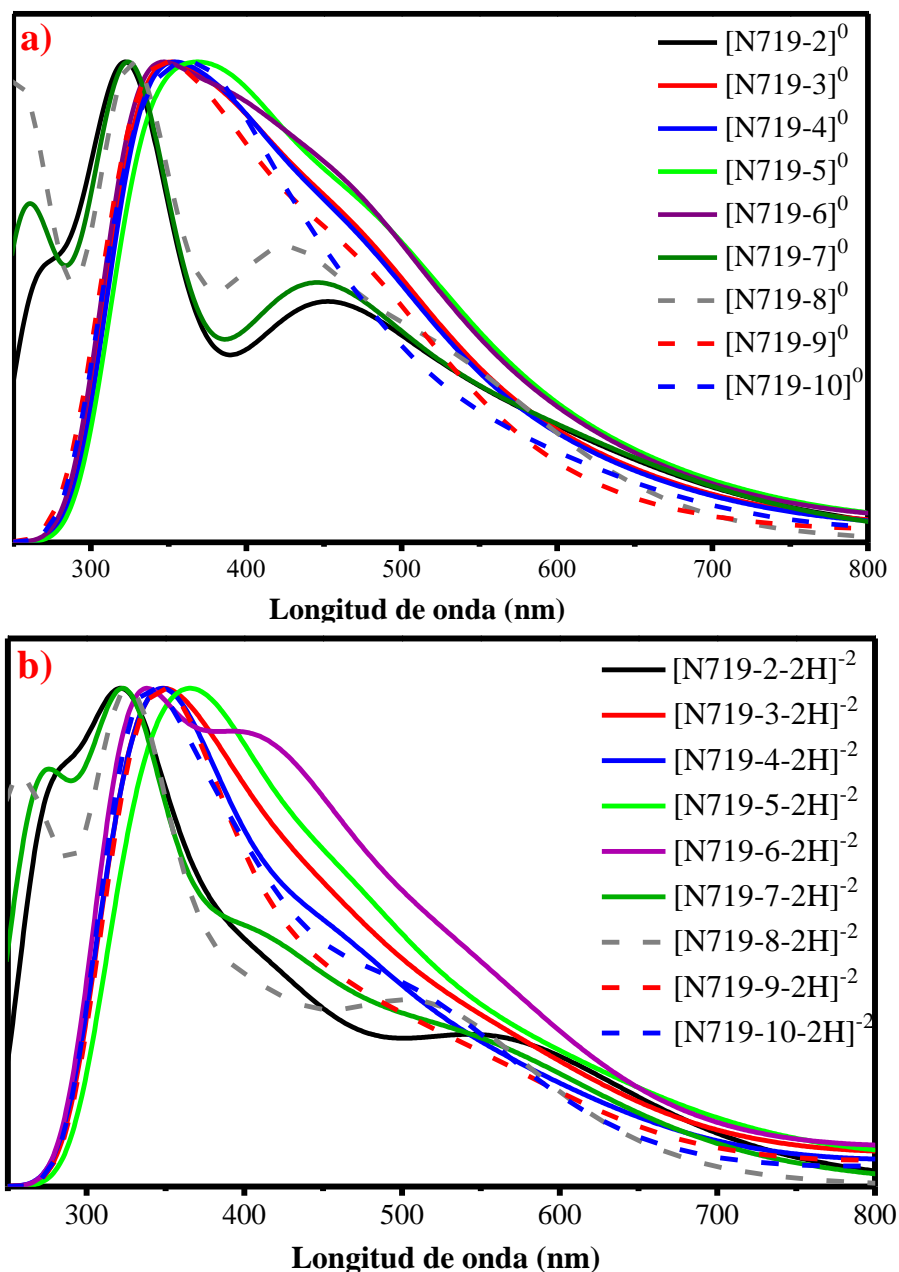


Figura 32. Espectros UV-Vis teóricos de los derivados del N719 a) neutros y b) di-aniónicos.

La Tabla 14 muestra las longitudes de máxima absorción ubicadas en la región visible (λ_{VIS}) y UV (λ_{UV}) las cuales fueron calculadas para los derivados neutros y di-aniónicos; además también se incluyen las longitudes máximas (λ_{VIS}) reportadas experimentalmente.^{15,16} Como se puede observar, las bandas de absorción (λ_{VIS}) de los derivados neutro [N719]⁰ y di-aniónico [N719]⁻² sin modificaciones químicas muestran un corrimiento a longitudes de onda mayor en comparación con la reportada experimentalmente (525 nm). Para el resto de los derivados, las

longitudes de máxima absorción obtenidas para los sistemas di-aniónicos son mayores que las obtenidas para los neutros, mientras que estos últimos presentan valores cercanos a los reportados experimentalmente. Las longitudes de máxima absorción de la región UV (λ_{UV}) no presentan alguna tendencia clara. Para ambos conjuntos de derivados (neutros y di-aniónicos) se observan λ_{UV} cortas y largas.

Tabla 14. Longitudes de máxima absorción para los derivados del N719 (neutros y di-aniónicos). Se incluyen los valores experimentales reportados para su comparación.¹⁵

X	Y	Label	λ_{VIS}			λ_{UV}	
			EXP	[TEO] ⁰	[TEO] ⁻²	[TEO] ⁰	[TEO] ⁻²
NCS	NCS	N719	525	599	579	326	327
SCN	NCS	N719-2	522	580	570	327	331
NCS	NC-CH ₃	N719-3	480	477	563	329	325
NCS	NC-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N719-4	480	475	468	329	328
NCS	4-TBP	N719-5	509	481	480	328	327
NCS	H ₂ O	N719-6	508	474	553	328	326
NCS	CN	N719-7	512	448	570	326	325
CN	CN	N719-8	470	532	523	326	325
SCN	NC-CH ₃	N719-9	480	468	554	329	325
SCN	NC-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N719-10	475	462	529	320	328

En una DSSC, las propiedades de absorción óptica del colorante empleado tienen una influencia sobre la corriente de corto circuito generada (J_{SC}),^{125,126} es por ello que una de las propiedades más deseadas en el colorante es que presente una absorción máxima entre los 500 y 600 nm con una banda de absorción centrada en 540 nm aproximadamente. De la Tabla 14 se observa que sólo los derivados neutros N719-5 y N719-8 presentan un pico de absorción cercano a 500 nm, mientras que para los sistemas di-aniónicos, más compuestos cumplen la primera condición, y en particular, los derivados N719-6, N719-8, N719-9 y N719-10 presentan un pico de absorción cercano a los 540 nm.

Para obtener una adecuada absorción de la radiación solar incidente, es necesario que el HOMO-LUMO gap del colorante presente valores en el rango de la región Visible e infrarrojo del espectro electromagnético, y además, la posición de sus niveles HOMO y LUMO deben ser tales que la transferencia de electrones del nivel LUMO del colorante a la banda de conducción del semiconductor sea eficiente, y del mismo modo, la transferencia de electrones del nivel E_{REDOX} electrolito al nivel HOMO del colorante sea máxima para alcanzar la regeneración del colorante oxidado.

Las Figura 33 y 34 muestran la alineación de los niveles de energía HOMO, LUMO y HOMO-LUMO gap de los derivados neutros y di-aniónicos del colorante N719. Adicionalmente, se colocaron como valores de referencia el nivel de la B.C. del ZnO ¹²⁷ (-4.4 eV) y el potencial redox E_{REDOX}^{128} (-4.8 eV) del electrolito I^-/I_3^- , ya que son componentes frecuentes de una celda DSSC. De los diagramas se observa que todos los derivados del N719 (neutros y di-aniónicos) pueden ser clasificados en dos grupos como función del ancho de su HOMO-LUMO gap: aquellos que poseen un valor del gap superior a 2.6 eV y otros cuyo valor de gap esta entre 1.1-1.2 eV. Los derivados que presentan un valor grande de HOMO-LUMO gap contienen en su estructura los ligandos isotiocianato (NCS) y cianuro (CN). Una característica de estos sistemas es que poseen un número par de electrones por lo que resultan en una configuración de capa cerrada con todos los electrones apareados (Singlete).¹²⁰ Los derivados con HOMO-LUMO gap pequeño resultaron en una configuración Doblete de capa abierta y al tener su valor de gap en el rango de 1.1-1.3 eV los hace eficientes en la absorción de la radiación solar incidente.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, dos de las características más importantes del sensibilizador es que debe presentar una fuerte absorción de la radiación incidente en la región del visible del espectro electromagnético, y que presente buenas alineaciones de sus niveles HOMO, LUMO para obtener una transferencia electrónica efectiva hacia la capa transportadora de electrones (ETL) y una eficiente regeneración del colorante. Con base a los requisitos mencionados es posible descartar a los derivados con bajos valores de gap debido a que la alineación de sus niveles HOMO respecto al potencial redox haría ineficiente la transferencia electrónica del electrolito al colorante. Tomando en cuenta lo anterior, se puede considerar a los derivados (neutros y di-aniónicos) que presentan los ligandos NC, NCS y sus isómeros¹⁸ como buenos candidatos a sensibilizadores debido a que su nivel HOMO se encuentra por debajo del potencial redox del electrolito.

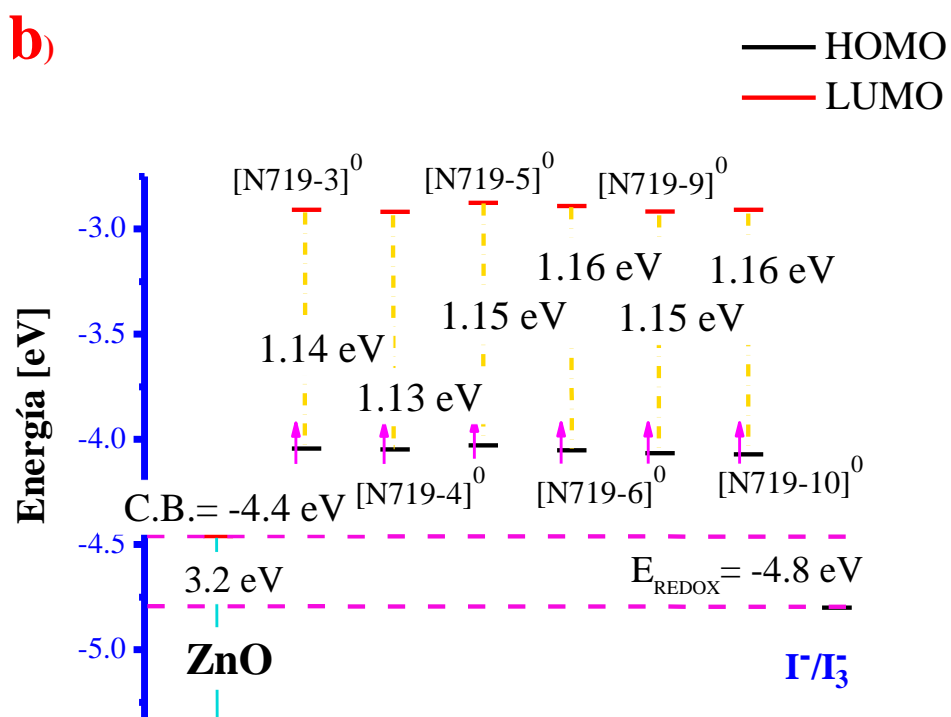
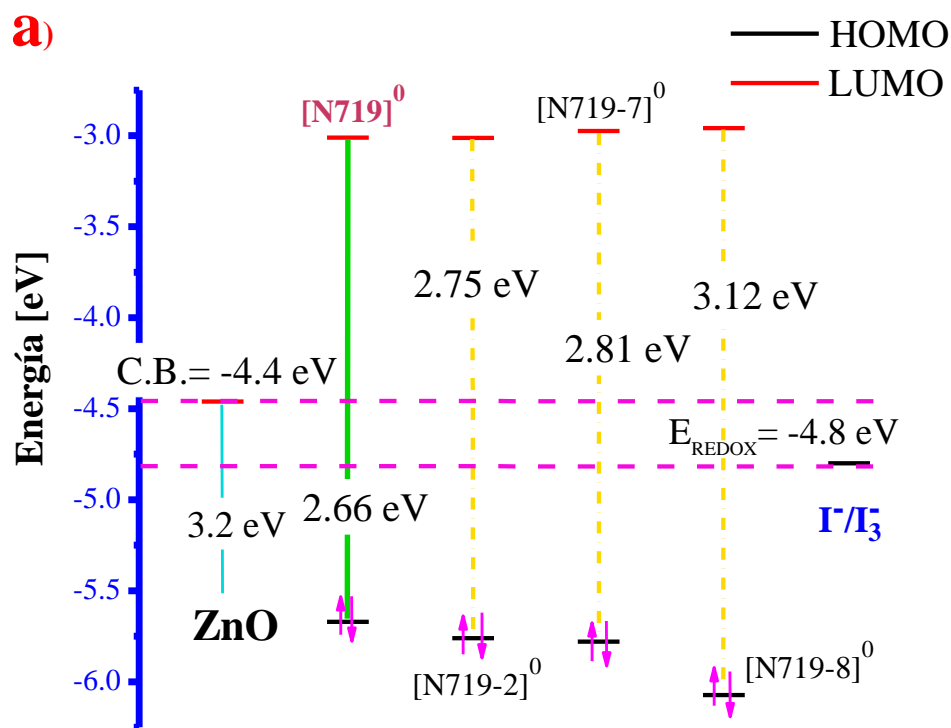


Figura 33. Niveles HOMO, LUMO de energía y HOMO-LUMO gap (en eV) para los derivados del N719 neutros de a) capa cerrada y b) capa abierta.

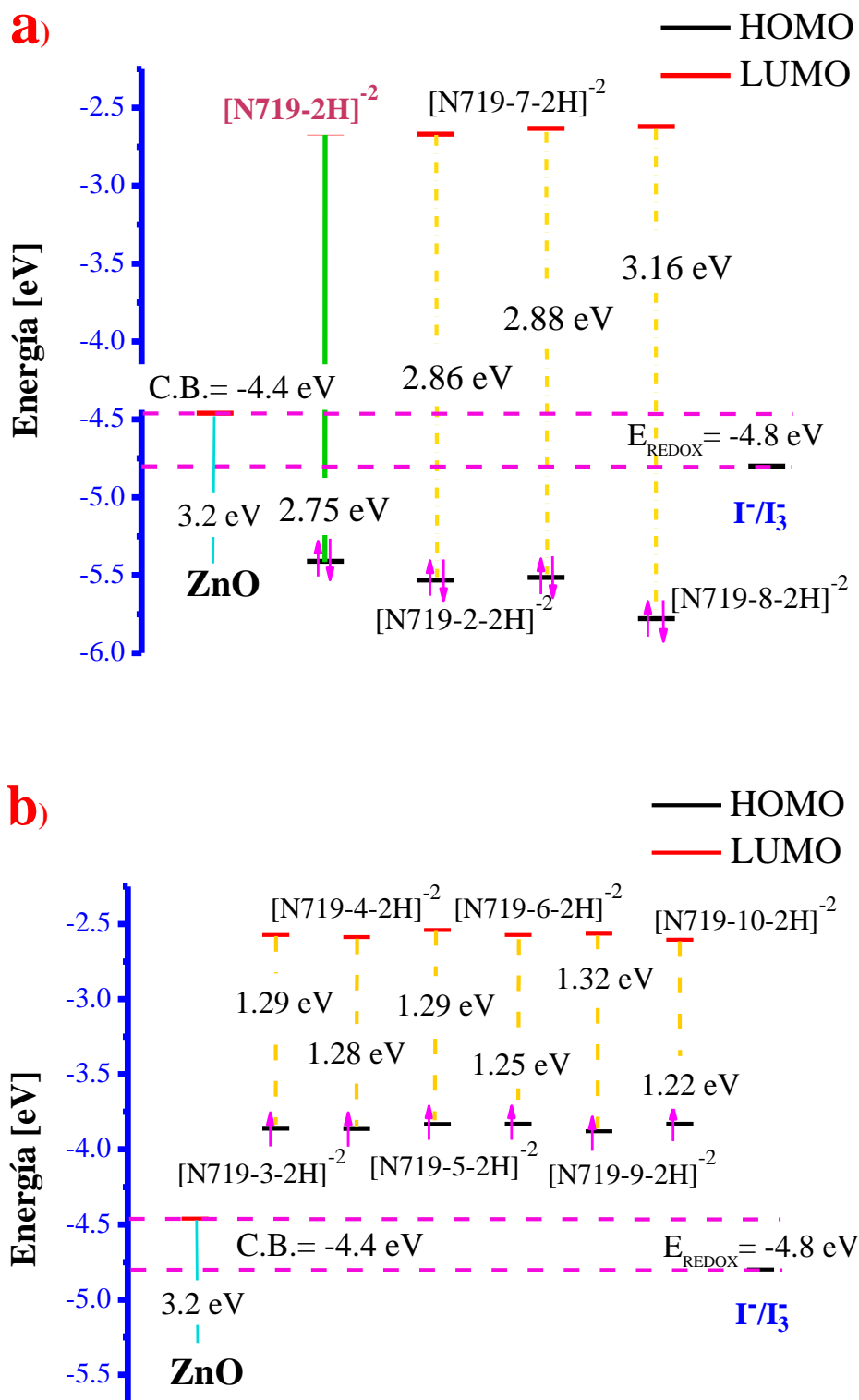


Figura 34. Niveles HOMO, LUMO de energía y HOMO-LUMO gap (in eV) para los derivados del N719 di-aniónicos de a) capa cerrada y b) capa abierta.

Otro parámetro importante que afecta el rendimiento de una DSSC es la eficiencia de absorción de la luz incidente (LHE, por sus siglas en inglés) del colorante, el cual es determinado por la fuerza del oscilador asociado a una transición electrónica, como se observa en la ecuación siguiente:^{125,126}

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad \text{Ecuación 29}$$

donde f es la fuerza del oscilador correspondiente a la longitud de máxima absorción λ_{\max} . La fuerza del oscilador es una cantidad adimensional que describe la fuerza de una transición electrónica. Como se mencionó, LHE es un parámetro que puede afectar la densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}) generada del dispositivo final ya que su valor depende de la capacidad de absorción de la radiación incidente. Ante esto, un alto valor de f resulta en un valor de LHE alto, por lo que la eficiencia de conversión de una celda DSSC mejoraría. Sin embargo, si los valores de f son muy bajos o ceros, entonces las transiciones son prohibidas.¹²⁹

La Tabla 15 muestra los valores de f y LHE calculados para los derivados del N719 neutros y di-aniónicos, de donde se puede observar que los sistemas di-aniónicos presentan altos valores de LHE en comparación con los neutros.

Tabla 15. Fuerzas de oscilador (f) calculadas correspondientes a λ_{\max} (λ_{VIS}) de la Tabla 14 y LHE de los derivados del N719 neutros y di-aniónicos.

Nombre	$[f]^0$	$[f]^{-2}$	$[LHE]^0$	$[LHE]^{-2}$
N719	0.15	0.18	0.30	0.33
N719-2	0.11	0.18	0.22	0.33
N719-3	0.07	0.10	0.16	0.20
N719-4	0.07	0.09	0.16	0.19
N719-5	0.08	0.08	0.18	0.16
N719-6	0.14	0.14	0.27	0.27
N719-7	0.14	0.12	0.27	0.25
N719-8	0.24	0.25	0.43	0.43

N719-9	0.16	0.13	0.31	0.25
N719-10	0.09	0.12	0.20	0.24

De los resultados obtenidos, los derivados neutros y di-aniónicos que poseen ligandos NC, NCS y sus isómeros presentaron los valores más altos de LHE. Estos resultados refuerzan los obtenidos en la absorbancia y en la alineación de los niveles de energía para confirmar que los derivados N719, N719-2, N719-7 y N719-8 (neutros y di-aniónicos) son los mejores candidatos para emplearse como sensibilizadores en un dispositivo DSSC. Finalmente, este estudio puede ser considerado como una base en la investigación y diseño de nuevos colorantes al tomar en cuenta el equilibrio que debe existir entre la capacidad de la absorción de la radiación incidente y la alineación adecuada de sus niveles HOMO, LUMO para obtener una generación y transporte de portadores de carga, así como la regeneración del colorante de manera efectiva.

6

CONCLUSIONES

- La variación en el diámetro del catalizador de Au permitió establecer un control en las dimensiones (diámetro) y la densidad superficial de los NWs de ZnO crecidos por el método VLS. En consecuencia, fue posible obtener fotoelectrodos de NWs de ZnO con altos valores de RA, orientación perpendicular al sustrato y calidad cristalina.

El proceso de sensibilización, así como la presencia de las nanopartículas de Au, incrementaron la absorbancia de los fotoelectrodos. Dicha mejora en conjunto con la trayectoria continua al transporte electrónico que proporcionan los NWs, muestran el potencial de aplicación de estos materiales en una celda DSSC.

- A partir de la metodología teórica empleada, fue posible anticipar el efecto de las modificaciones químicas sobre las propiedades ópticas del colorante y con ello la compatibilidad de los estados frontera entre el colorante y el semiconductor para que exista un mejor transporte electrónico dentro del fotoelectrodo.

El análisis de la absorción óptica y la adecuada alineación de los niveles HOMO-LUMO con respecto a los niveles de la B.C. del ZnO y del potencial redox del electrolito permitieron determinar que los derivados que contienen los ligandos isotiocianato (NCS) y cianuro (CN) son los candidatos adecuados para su uso como sensibilizadores de una DSSC.

TRABAJO A FUTURO

Como continuación de este trabajo de tesis, se proponen algunas líneas de investigación en las que es posible continuar trabajando para apoyar las metodologías propuestas y mejorar las propiedades de los sistemas obtenidos. Algunas de estas líneas se enlistan a continuación:

- Evaluar las propiedades fotovoltaicas de una celda DSSC basada en NWs de ZnO-Au obtenidas por el método VLS debido a la sensibilización con los colorantes N719, D149 y complejos de rutenio-carbonilo
- Emplear los fotoelectrodos de NWs de ZnO como capa transportadora de electrones (ETL) en celdas solares orgánicas y en celdas solares de perovskita y evaluar sus propiedades fotovoltaicas
- Realizar tratamientos de plasma de N_2 a la superficie de los fotoelectrodos de NWs de ZnO y analizar la estabilidad química como función del tiempo de sensibilización con el colorante N719.
- Es sabido que el ZnO un compuesto químicamente inestable en medios ácidos generados por los colorantes que poseen grupos carboxílicos como ligandos de anclaje y, en consecuencia, deterioran el funcionamiento de una DSSC. Debido a lo anterior, se propone un estudio teórico para analizar el efecto de la sustitución de los grupos carboxílicos por los ligandos carbonilo, acetilacetato sobre la estructura electrónica

del colorante N719 para su aplicación como sensibilizador de una DSSC basada en ZnO.*

** El avance de este proyecto se encuentra en la etapa de desarrollo de los cálculos computacionales.*

REFERENCIAS

- (1) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>.
- (2) Sharma, S.; Bulkesh Siwach; Ghoshal, S. K.; Mohan, D. Dye Sensitized Solar Cells: From Genesis to Recent Drifts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70*, 529–537. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.136>.
- (3) Li, B.; Wang, L.; Kang, B.; Wang, P.; Qiu, Y. Review of Recent Progress in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (5), 549–573. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.039>.
- (4) Juhász Junger, I.; Werner, D.; Schwenzfeier-Hellkamp, E.; Ehrmann, A. Influence of Illumination Spectra on DSSC Performance. *Optik (Stuttg.)* **2019**, *177*, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.09.123>.
- (5) Sacco, A.; Rolle, L.; Scaltrito, L.; Tresso, E.; Pirri, C. F. Characterization of Photovoltaic Modules for Low-Power Indoor Application. *Appl. Energy* **2013**, *102*, 1295–1302. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.001>.
- (6) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (7) Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; Iocozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; Lin, Z. Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells: From Photoanodes, Sensitizers and Electrolytes to Counter Electrodes. *Mater. Today* **2015**, *18* (3), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.09.001>.
- (8) Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. The Renaissance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (3), 162–169. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.22>.

- (9) Sharifi, N.; Tajabadi, F.; Taghavinia, N. Recent Developments in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (18), 3902–3927. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402299>.
- (10) Summary, R. *Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Market Size Report, 2022*; 2019.
- (11) Kazmerski, L. L. Best Research Cell Efficiencies. *NREL*. 2012, p 1.
- (12) Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; Iocozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; Lin, Z. Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells: From Photoanodes, Sensitizers and Electrolytes to Counter Electrodes. *Mater. Today* **2015**, *18* (3), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.09.001>.
- (13) Wong, K. K.; Ng, A.; Chen, X. Y.; Ng, Y. H.; Leung, Y. H.; Ho, K. H.; Djurišić, A. B.; Ng, A. M. C.; Chan, W. K.; Yu, L.; et al. Effect of ZnO Nanoparticle Properties on Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (3), 1254–1261. <https://doi.org/10.1021/am201424d>.
- (14) Wagner, R. S.; Ellis, W. C. The Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and Its Application to Silicon. *Trans Met. Soc AIME* **1965**, *233*. <https://doi.org/10.1063/1.1753975>.
- (15) Nguyen, H. T.; Ta, H. M.; Lund, T. Thermal Thiocyanate Ligand Substitution Kinetics of the Solar Cell Dye N719 by Acetonitrile, 3-Methoxypropionitrile, and 4-Tert-Butylpyridine. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (20), 1934–1942. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.07.011>.
- (16) Grätzel, M. Photovoltaic Performance and Long-Term Stability of Dye-Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Comptes Rendus Chim.* **2006**, *9* (5–6), 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.06.037>.
- (17) Pastore, M.; De Angelis, F. Intermolecular Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells: A Computational Modeling Perspective. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (6), 956–974. <https://doi.org/10.1021/jz302147v>.
- (18) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (14), 6382–6390. <https://doi.org/10.1021/ja00067a063>.
- (19) Vigil, O.; Hernández, L.; Santana, G. *Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones*, Primera ed.; Fondo de Cultura, E., Sociedad Mexicana de Física, Eds.; México, 2003.
- (20) Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (20), 6841–6851. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>.
- (21) Peter, L. M. Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (18), 6601–6612. <https://doi.org/10.1021/jp069058b>.
- (22) Kim, H. H.; Park, C.; Choi, W. K.; Cho, S.; Moon, B. J.; Son, D. I. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev* **2014**, *65* (9), 1315–1319. <https://doi.org/10.3938/jkps.65.1315>.

- (23) Freitag, M.; Boschloo, G. The Revival of Dye-Sensitized Solar Cells. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *2* (1), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.03.011>.
- (24) Jasim, K. E. Dye Sensitized Solar Cells-Working Principles, Challenges and Opportunities. *Dye Sensitized Sol. Cells - Work. Princ. Challenges* **2007**, 171–204.
- (25) Cutler, D. W. The Chemistry and Physics of Contraceptives. *Eugen. Rev.* **1933**, *25* (2), 110. <https://doi.org/10.1136/sti.9.4.258>.
- (26) Mehmood, U.; Al-Ahmed, A.; Al-Sulaiman, F. A.; Malik, M. I.; Shehzad, F.; Khan, A. U. H. Effect of Temperature on the Photovoltaic Performance and Stability of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *79* (April), 946–959. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.114>.
- (27) Longo, C.; De Paoli, M. A. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14* (6), 889–901. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000600005>.
- (28) Tobin, L. L.; O'Reilly, T.; Zerulla, D.; Sheridan, J. T. Investigating Dye-Sensitized Solar Cells. **2010**, 77251A. <https://doi.org/10.1117/12.854591>.
- (29) Kim, D.-S.; Park, J.-H.; Lee, S.-J.; Ahn, K.-J.; Lee, M.-S.; Ham, M.-H.; Lee, W.; Myoung, J.-M. Effects of Oxygen Concentration on the Properties of Al-Doped ZnO Transparent Conductive Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, *16* (3), 997–1001. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.02.012>.
- (30) Yang, W.; Joo, J. Resistivity Improvement of Al-Doped ZnO Film by Bipolar Pulsed Dc Magnetron Sputtering with High Ar Flow Rate. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, S99–S103. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.05.015>.
- (31) Kim, M. H.; Kwon, Y. U. Semiconductor CdO as a Blocking Layer Material on DSSC Electrode: Mechanism and Application. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (39), 17176–17182. <https://doi.org/10.1021/jp904206a>.
- (32) Selopal, G. S.; Memarian, N.; Milan, R.; Concina, I.; Sberveglieri, G.; Vomiero, A. Effect of Blocking Layer to Boost Photoconversion Efficiency in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (14), 11236–11244. <https://doi.org/10.1021/am501360a>.
- (33) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; Kalyanasundaram, E. K.; Bertoz, M.; Bisquert, J.; Angelis, F. De; Desilvestro, H.; et al. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595–6663. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>.
- (34) Lee, K. E.; Gomez, M. A.; Regier, T.; Hu, Y.; Demopoulos, G. P. Further Understanding of the Electronic Interactions between N719 Sensitizer and Anatase TiO₂ Films: A Combined X-Ray Absorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5692–5707. <https://doi.org/10.1021/jp109869z>.
- (35) Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl.*

- Phys.* **2005**, 98 (4), 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (36) Morkoç, H.; Özgür, Ü. General Properties of ZnO. In *Zinc Oxide*; 2009; pp 1–76. <https://doi.org/10.1002/9783527623945.ch1>.
- (37) Udom, I.; Ram, M. K.; Stefanakos, E. K.; Hepp, A. F.; Goswami, D. Y. One Dimensional-ZnO Nanostructures: Synthesis, Properties and Environmental Applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, 16 (6), 2070–2083. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.017>.
- (38) Borysiewicz, M. A. ZnO as a Functional Material, a Review. *Crystals* **2019**, 9, 1–29. <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>.
- (39) Miao, J.; Liu, B. II–VI Semiconductor Nanowires. *Semicond. Nanowires* **2015**, 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>.
- (40) Xu, J.; Chen, Z.; Zapfen, J. A.; Lee, C. S.; Zhang, W. Surface Engineering of ZnO Nanostructures for Semiconductor-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (31), 5337–5367. <https://doi.org/10.1002/adma.201400403>.
- (41) Uthirakumar, A. P. Fabrication of ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells. In *Solar Cells*; IntechOpen, 2011. <https://doi.org/10.5772/19459>.
- (42) Wang, Z. L. Nanostructures of Zinc Oxide. *Mater. Today* **2004**, 7 (6), 26–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00286-X).
- (43) Xu, S.; Wang, Z. L. One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. *Nano Res.* **2011**, 4 (11), 1013–1098. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>.
- (44) Rackauskas, S. ZnO Nanowires for Dye Sensitized Solar Cells; Barbero, N., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2017; p Ch. 4. <https://doi.org/10.5772/67616>.
- (45) Gonzalez-Valls, I.; Lira-Cantu, M. Vertically-Aligned Nanostructures of ZnO for Excitonic Solar Cells: A Review. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (1), 19–34. <https://doi.org/10.1039/B811536B>.
- (46) Gonzalez-Valls, I.; Lira-Cantu, M. Dye Sensitized Solar Cells Based on Vertically-Aligned ZnO Nanorods: Effect of UV Light on Power Conversion Efficiency and Lifetime. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (6), 789. <https://doi.org/10.1039/b922354a>.
- (47) Han, N.; Ho, J. C. *One-Dimensional Nanomaterials for Energy Applications*, Second Edi.; Elsevier Ltd, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407796-6.00003-8>.
- (48) Yu, Y.; Wang, X. *Semiconductor Nanowires for Energy Harvesting*, 1st ed.; Elsevier Inc., 2016; Vol. 94. <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2015.09.001>.
- (49) Peng, Q.; Qin, Y. ZnO Nanowires and Their Application for Solar Cells. *Nanowires-Implementations Appl.* **2009**, 23. <https://doi.org/10.5772/1025>.
- (50) Petkov, P.; Tsiulyanu, D.; Kulisch, W.; Popov, C. Nanoscience Advances in Cbrn Agents Detection, Information and Energy Security. *Nanosci. Adv. CBRN Agents Detect. Inf.*

Energy Secur. **2015**, 1–533. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9697-2>.

- (51) Hyung, J.-H.; Suh, D.-I.; Chun, J.-M.; Yang, O.-B.; Suh, E.-K.; Lee, S.-K. Synthesis of Single-Crystalline ZnO Nanowires and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) with a Solid Polyethylene Glycol (PEG) Redox Electrolyte. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8 (10), 5109–5112. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.1075>.
- (52) Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Mater.* **2005**, 4 (6), 455–459. <https://doi.org/10.1038/nmat1387>.
- (53) Liao, Z.-M.; Xu, J.; Zhang, J.-M.; Yu, D.-P. Photovoltaic Effect and Charge Storage in Single ZnO Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (2), 023111. <https://doi.org/10.1063/1.2957470>.
- (54) Han, Z.; Li, S.; Li, J.; Chu, J.; Chen, Y. Facile Synthesis of ZnO Nanowires on FTO Glass for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Semicond.* **2013**, 34, 1–7. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/34/7/074002>.
- (55) Wagner, R. S.; Ellis, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 4 (5), 89–90. <https://doi.org/10.1063/1.1753975>.
- (56) Serrano, A.; Arana, A.; Galdámez, A.; Dutt, A.; Monroy, B. M.; Güell, F.; Santana, G. Effect of the Seed Layer on the Growth and Orientation of the ZnO Nanowires: Consequence on Structural and Optical Properties. *Vacuum* **2017**, 146, 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.010>.
- (57) Liu, Y.; German, R. M. Contact Angle and Solid-Liquid-Vapor Equilibrium. *Acta Mater.* **1996**, 44 (4), 1657–1663. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00259-6](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00259-6).
- (58) Zehani, E.; Hassani, S.; Lussou, A.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Galtier, P.; Sallet, V. Reconstruction of Perfect ZnO Nanowires Facets with High Optical Quality. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 411, 374–378. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.201>.
- (59) Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, 13, 1–46. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>.
- (60) Vougioukalakis, G. C.; Philippopoulos, A. I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P. Contributions to the Development of Ruthenium-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21–22), 2602–2621. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.006>.
- (61) Yoshida, C.; Nakajima, S.; Shoji, Y.; Itoh, E.; Momiyama, K.; Kanomata, K.; Hirose, F. In Situ Observation of Structural Change in N719 Dye Molecule in Dye Sensitized Solar Cells with a Light Exposure and a Heat Treatment. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (11), H881–H884. <https://doi.org/10.1149/2.053211jes>.
- (62) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (31), 12974–12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>.
- (63) Rajagopal, A. K.; Callaway, J. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1973**, 7 (5), 1912–1919. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.1912>.

- (64) Zerfass, L. The ABCs of DFEs. *Flexo* **2015**, *40* (2), 22–24.
- (65) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1134–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (66) van Leeuwen, R. Kohn-Sham Potentials in Density Functional Theory. *Structure* **1994**.
- (67) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Challenges for Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (1), 289–320. <https://doi.org/10.1021/cr200107z>.
- (68) Becke, A. D. Perspective: Fifty Years of Density-Functional Theory in Chemical Physics. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A301. <https://doi.org/10.1063/1.4869598>.
- (69) Barth, U. Von. Basic Density-Functional Theory — an Overview. **2004**, *T109*, 9–39. <https://doi.org/10.1238/physica.topical.109a00009>.
- (70) Rappoport, D.; Crawford, N. R. M.; Furche, F.; Burke, K. Approximate Density Functionals: Which Should I Choose? *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2011**. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0380>.
- (71) Perdew, J. P. Jacob’s Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy. **2003**, *1*, 1–20. <https://doi.org/10.1063/1.1390175>.
- (72) Chen, Z. Y.; Yang, J. L. The B3LYP Hybrid Density Functional Study on Solids. *Front. Phys. China* **2006**, *1* (3), 339–343. <https://doi.org/10.1007/s11467-006-0026-8>.
- (73) Salomon, O.; Reiher, M.; Hess, B. A. Assertion and Validation of the Performance of the B3LYP* Functional for the First Transition Metal Row and the G2 Test Set. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (10), 4729–4737. <https://doi.org/10.1063/1.1493179>.
- (74) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06 Functionals and Twelve Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- (75) Ramachandran, K. I.; Deepa, G.; Namboori, K. Basis Sets. In *Computational Chemistry and Molecular Modeling*; 2008; pp 115–138. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77304-7>.
- (76) Finocchi, F.; Paris, N. De. Practical Implementation. In *Density Functional Theory for Beginners. Basic Principles and Practical Approaches*; 2011; pp 20–23.
- (77) Yang, Y.; Weaver, M. N.; Merz, K. M. Assessment of the “6-31+Gt; + LANL2DZ” Mixed Basis Set Coupled with Density Functional Theory Methods and the Effective Core Potential: Prediction of Heats of Formation and Ionization Potentials for First-Row-Transition-Metal Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (36), 9843–9851. <https://doi.org/10.1021/jp807643p>.
- (78) P. Jeffrey Hay; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**,

82 (1), 270–283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.448799>.

- (79) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>.
- (80) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1793–1873. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>.
- (81) Xia, Y.; Wang, P.; Shi, S.; Zhang, M.; He, G.; Lv, J.; Sun, Z. Deposition and Characterization of AZO Thin Films on Flexible Glass Substrates Using DC Magnetron Sputtering Technique. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (5), 4536–4544. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.106>.
- (82) J. Frisch, M.; Trucks, G.; B Schlegel, H.; E Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; A. H. Petersson, G.; et al. Gaussian 09 (Revision A.08). *Gaussian Inc. Wallingford CT*. January 2009.
- (83) Goddard III, W. A.; Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Duin, A. C. T. van. Evaluation of B3LYP, X3LYP, and M06-Class Density Functionals for Predicting the Binding Energies of Neutral, Protonated, and Deprotonated Water Clusters. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1016–1026. <https://doi.org/10.1021/ct800549f>.
- (84) Jeffrey Hay, P.; R. Wadt, W. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310. <https://doi.org/10.1063/1.448975>.
- (85) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 284–298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>.
- (86) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 270–283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>.
- (87) Huzinaga, S.; Arnau, C. Simple Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing First- and Second-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53* (1), 451–452. <https://doi.org/10.1063/1.1673805>.
- (88) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 12974–12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>.
- (89) Fang, F.; Zhao, D. X.; Zhang, J. Y.; Shen, D. Z.; Lu, Y. M.; Fan, X. W.; Li, B. H.; Wang, X. H. The Influence of Growth Temperature on ZnO Nanowires. *Mater. Lett.* **2008**, *62* (6–7), 1092–1095. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.07.073>.
- (90) Lobello, M. G.; Fantacci, S.; De Angelis, F. Computational Spectroscopy Characterization of the Species Involved in Dye Oxidation and Regeneration Processes in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (38), 18863–18872. <https://doi.org/10.1021/jp2049475>.

- (91) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. A Complete Basis Set Model Chemistry. I. The Total Energies of Closed-Shell Atoms and Hydrides of the First-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (4), 2193–2218. <https://doi.org/10.1063/1.455064>.
- (92) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. II. Open-Shell Systems and the Total Energies of the First-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (9), 6081–6090. <https://doi.org/10.1063/1.460447>.
- (93) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11-18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (10), 5639–5648. <https://doi.org/10.1063/1.438980>.
- (94) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>.
- (95) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. Exchange-Correlation Functional with Broad Accuracy for Metallic and Nonmetallic Compounds, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103. <https://doi.org/10.1063/1.2126975>.
- (96) Pastore, M. First Principle Modelling of Materials and Processes in Dye-Sensitized Photoanodes for Solar Energy and Solar Fuels. *Computation* **2017**, *5* (4), 5. <https://doi.org/10.3390/computation5010005>.
- (97) Misra, P.; Ganeshan, V.; Agrawal, N. Low Temperature Deposition of Highly Transparent and Conducting Al-Doped ZnO Films by RF Magnetron Sputtering. *J. Alloys Compd.* **2017**, *725*, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.121>.
- (98) Hamrit, S.; Djessas, K.; Brihi, N.; Viallet, B.; Medjnoun, K.; Grillo, S. E. The Effect of Thickness on the Physico-Chemical Properties of Nanostructured ZnO:Al TCO Thin Films Deposited on Flexible PEN Substrates by RF-Magnetron Sputtering from a Nanopowder Target. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (14), 16212–16219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.143>.
- (99) Xu, Z. Q.; Deng, H.; Li, Y.; Guo, Q. H.; Li, Y. R. Characteristics of Al-Doped c-Axis Orientation ZnO Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41* (2), 354–358. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.014>.
- (100) Xia, Y.; Wang, P.; Shi, S.; Zhang, M.; He, G.; Lv, J.; Sun, Z. Deposition and Characterization of AZO Thin Films on Flexible Glass Substrates Using DC Magnetron Sputtering Technique. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (5), 4536–4544. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.106>.
- (101) Shi, Q.; Zhou, K.; Dai, M.; Hou, H.; Lin, S.; Wei, C.; Hu, F. Room Temperature Preparation of High Performance AZO Films by MF Sputtering. *Ceram. Int.* **2013**, *39* (2), 1135–1141. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.037>.
- (102) Eshaghi, A.; Hajkarimi, M. Optical and Electrical Properties of Aluminum Zinc Oxide (AZO) Nanostructured Thin Film Deposited on Polycarbonate Substrate. *Optik (Stuttg)*. **2014**, *125* (19), 5746–5749. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.07.056>.

- (103) Eshaghi, A.; Hajkarimi, M.; Waykar, R. G.; Pawbake, A. S.; Kulkarni, R. R.; Jadhavar, A. A.; Funde, A. M.; Waman, V. S.; Pathan, H. M.; Jadkar, S. R. Influence of RF Power on Structural, Morphology, Electrical, Composition and Optical Properties of Al-Doped ZnO Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Optik (Stuttg)*. **2016**, *125* (2), 5746–5749. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.07.056>.
- (104) Lázaro, J. A. S. Análisis Del Efecto Del Catalizador En La Obtención de Nanoalambres de ZnO Por VLS, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- (105) Güell, F.; Martínez-Alanis, P. R.; Roso, S.; Salas-pérez, C. I.; García-sánchez, M. F.; Santana, G.; Monroy, B. M. Plasma versus Thermal Annealing for the Au-Catalyst Growth of ZnO Nanocones and Nanowires on Al-Doped ZnO Buffer Layers. *Mater. Res. Express* **2016**, *3* (6), 1–11. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/6/065013>.
- (106) Reparaz, J. S.; Güell, F.; Wagner, M. R.; Callsen, G.; Kirste, R.; Claramunt, S.; Morante, J. R.; Hoffmann, A. Recombination Dynamics in ZnO Nanowires: Surfaces States versus Mode Quality Factor. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (13). <https://doi.org/10.1063/1.3496444>.
- (107) Hsu, H. C.; Cheng, C. S.; Chang, C. C.; Yang, S.; Chang, C. S.; Hsieh, W. F. Orientation-Enhanced Growth and Optical Properties of ZnO Nanowires Grown on Porous Silicon Substrates. *Nanotechnology* **2005**, *16* (2), 297–301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/021>.
- (108) Znaidi, L.; Touam, T.; Vrel, D.; Souded, N.; Yahia, S. Ben; Brinza, O.; Fischer, A.; Boudrioua, A. AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics. *Coatings* **2013**, *3* (3), 126–139. <https://doi.org/10.3390/coatings3030126>.
- (109) Lou, Y.; Yuan, S.; Zhao, Y.; Hu, P.; Wang, Z.; Zhang, M.; Shi, L.; Li, D. Molecular-Scale Interface Engineering of Metal Nanoparticles for Plasmon-Enhanced Dye Sensitized Solar Cells. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (15), 5330–5337. <https://doi.org/10.1039/c3dt32741h>.
- (110) Bora, T.; Kyaw, H. H.; Sarkar, S.; Pal, S. K.; Dutta, J. Highly Efficient ZnO/Au Schottky Barrier Dye-Sensitized Solar Cells: Role of Gold Nanoparticles on the Charge-Transfer Process. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2* (1), 681–690. <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.73>.
- (111) Bora, T.; Kyaw, H. H.; Dutta, J. Plasmon Resonance Enhanced Zinc Oxide Photoelectrodes for Improvement in Performance of Dye Sensitized Solar Cells. *Mater. Sci. Forum* **2013**, *771*, 91–101. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.771.91>.
- (112) Lu, M. Y.; Tsai, C. Y.; Chen, H. A.; Liang, Y. T.; Chen, K. P.; Gradečak, S.; Gwo, S.; Chen, L. J. Plasmonic Enhancement of Au Nanoparticle-Embedded Single-Crystalline ZnO Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Energy* **2016**, *20*, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.026>.
- (113) AbdulAmohsin, S. ZnO Nanowire/N719 Dye/Polythiophene-SWNT Nanocomposite Solid State Dye Sensitized Solar Cells. *Autom. Control Intell. Syst.* **2015**, *3* (2), 12. <https://doi.org/10.11648/j.acis.s.2015030201.13>.
- (114) A., N. A. A.; Ramya, S.; Rai, P. K.; Jeyaprakash, B. G. ZnO Nanowires: Synthesis and

Charge Transfer Mechanism in the Detection of Ammonia Vapour. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *692*, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.002>.

- (115) Gonçalves, P.; Bertholdo, R.; Dias, J. A.; Maestrelli, S. C.; Giraldi, T. R. Evaluation of the Photocatalytic Potential of TiO₂ and ZnO Obtained by Different Wet Chemical Methods. *Mater. Res.* **2017**, *20*, 181–189. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0936>.
- (116) Thankappan, A.; Divya, S.; Augustine, A. K.; Girijavallaban, C. P.; Radhakrishnan, P.; Thomas, S.; Nampoory, V. P. N. Highly Efficient Betanin Dye Based ZnO and ZnO/Au Schottky Barrier Solar Cell. *Thin Solid Films* **2015**, *583* (1), 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.03.052>.
- (117) Pizzoli, G.; Lobello, M. G.; Carlotti, B.; Elisei, F.; Nazeeruddin, M. K.; Vitillaro, G.; De Angelis, F. Acid-Base Properties of the N3 Ruthenium(II) Solar Cell Sensitizer: A Combined Experimental and Computational Analysis. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (38), 11841–11848. <https://doi.org/10.1039/c2dt31340e>.
- (118) Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C. H.; Grätzel, M. Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylic Acid)Ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (26), 6298–6305. <https://doi.org/10.1021/ic990916a>.
- (119) Fantacci, S.; De Angelis, F. A Computational Approach to the Electronic and Optical Properties of Ru(II) and Ir(III) Polypyridyl Complexes: Applications to DSC, OLED and NLO. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (21–22), 2704–2726. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.008>.
- (120) Portillo-Cortez, K.; Martínez, A.; Dutt, A.; Santana, G. N719 Derivatives for Application in a Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC): A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (51), 10930–10939. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09024>.
- (121) Xue, G.; Guo, Y.; Yu, T.; Guan, J.; Yu, X.; Zhang, J.; Liu, J.; Zou, Z. Degradation Mechanisms Investigation for Long-Term Thermal Stability of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7* (2), 1496–1511.
- (122) Borgwardt, M.; Wilke, M.; Kampen, T.; Mähl, S.; Xiang, W.; Spiccia, L.; Lange, K. M.; Kiyam, I. Y.; Aziz, E. F. Injection Kinetics and Electronic Structure at the N719/TiO₂ Interface Studied by Means of Ultrafast XUV Photoemission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (17), 9099–9107. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01216>.
- (123) Nour-Mohammadi, F.; Nguyen, H. T.; Boschloo, G.; Lund, T. An Investigation of the Photosubstitution Reaction between N719-Dyed Nanocrystalline TiO₂ Particles and 4-Tert-Butylpyridine. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, *187* (2–3), 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.001>.
- (124) Nguyen, P. T.; Phan, T. A. P.; Ngo, N. H. T.; Huynh, T. Van; Lund, T. 2,2'-Bipyridine – A New Electrolyte Additive in Dye-Sensitized Solar Cells. *Solid State Ionics* **2018**, *314*, 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.023>.

- (125) Dutta, R.; Kalita, S.; Kalita, D. J. Tuning of Some Novel Triphenylamine-Based Organic Dyes for Their Potential Application in Dye-Sensitized Solar Cells: A Theoretical Study. *Comput. Theor. Chem.* **2018**, *1142*, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.09.003>.
- (126) Bagheri Novir, S.; Hashemianzadeh, S. M. Quantum Chemical Investigation of Structural and Electronic Properties of Trans- and Cis-Structures of Some AZO Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1102*, 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.01.009>.
- (127) Rackauskas, S.; Barbero, N.; Barolo, C.; Viscardi, G. ZnO Nanowires for Dye Sensitized Solar Cells. *Nanowires - New Insights* **2017**. <https://doi.org/10.5772/67616>.
- (128) Yang, L. N.; Li, S. C.; Li, Z. S.; Li, Q. S. Molecular Engineering of Quinoxaline Dyes toward More Efficient Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2015**, *5* (32), 25079–25088. <https://doi.org/10.1039/c5ra00587f>.
- (129) Gil, D. M.; Defonsi Lestard, M. E.; Estévez-Hernández, O.; Duque, J.; Reguera, E. Quantum Chemical Studies on Molecular Structure, Spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis), NBO and Homo-Lumo Analysis of 1-Benzyl-3-(2-Furoyl) Thiourea. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *145*, 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.071>.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

En esta sección se presentan los artículos, así como la portada de estos, que fueron publicados durante los estudios de doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Los nombres de cada uno se enlistan a continuación:

- *N719 Derivatives for Application in a Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC): A Theoretical Study*
- *ZnO Nanowires/N719 Dye with Different Aspect Ratio as a Possible Photoelectrode for Dye-Sensitized Solar Cells*

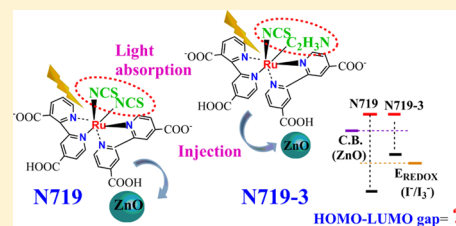
N719 Derivatives for Application in a Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC): A Theoretical Study

Karina Portillo-Cortez,^{*†} Ana Martínez,[†] Ateet Dutt, and Guillermo Santana

Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, CP 04510 Coyoacán, CDMX, México

Supporting Information

ABSTRACT: The primary goal of this investigation is to analyze the influence of the chemical modifications on the electronic structures of N719 derivatives for their use in dye-sensitized solar cells (DSSCs), by employing density functional theory. UV–vis spectra indicate that the electronic configurations are essential to study the absorption of solar irradiation and analyze the charge-transport mechanism between the electron-transport layer (ETL), the electrolyte, and the dye. Open- and closed-shell electronic configurations are related to the absorption and the excitation energies of the dye. According to the results reported here, it is possible to say that the best candidates are N719, N719-2, N719-7, and N719-8 (neutral and dianionic). They may be used as useful dye sensitizers due to their band gap and band alignment with the ETL, which contributes to having an effective charge transport during the functioning of the solar device. Another parameter that is reported in this investigation is the light-harvesting efficiency for all studied systems. This could help to improve the performance of the device, since there is an increment in the generation of charge carriers. These results could be useful as a guide for experimental investigations on chemical modifications of these sensitizers.



1. INTRODUCTION

To satisfy the social needs of electricity production in conjunction with environmental care, the development of new, efficient, and low-cost renewable energy sources is an important issue. One of the main objectives is to reduce global warming; for that reason, ample investigations have been carried out for the development of new materials with the aim to improve the production of clean energy. For converting solar irradiation to electricity, silicon solar cells have been vastly used, but they have a significant limitation due to the high cost of manufacturing processes and the necessity of massive recycle of the solar panels that may come in the future.^{1–3} One of the alternatives is to use the nanocrystalline dye-sensitized solar cell (DSSC) system, which is a type of photovoltaic device proposed by O'Regan and Grätzel in 1991.⁴ The DSSC technology is inspired by the “artificial photosynthesis” process. In this case, chlorophyll is replaced by a dye that has the potential to efficiently absorb solar irradiation. These devices have attracted the attention due to their low cost of production compared to conventional solar cells, low fabrication temperature^{5–10} and because they present acceptable efficiency to convert solar irradiation to electric power.^{11–13}

The basics components of a DSSC are the photoanode, the dye sensitizer, the electrolyte, and the counter electrode. Typically, a mesoporous TiO₂ film is sensitized with a dye, which absorbs the solar light and generates electrons that are transported to the counter electrode through the semiconductor film.¹³ The oxidized dye is regenerated by a redox reaction of the electrolyte.^{14–16} As expected, the overall

functioning of the device depends on the individual performance of its components.¹⁷ Particularly for DSSCs performance, the characteristics of the dyes and their long-term stability are crucial factors.

In a DSSC device, the dye sensitizers have two functions: ensure adequate light-harvesting and generation of photoelectrons. For this purpose, dye sensitizers should have (a) chemical and physical stabilities; (b) strong adherence to the semiconductor materials (electron transport layer, ETL) through anchoring groups; (c) high absorption of incident light from the visible to near-infrared region; (d) eigenvalues of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) higher than the conduction band of the semiconductor; and (d) eigenvalues of the highest occupied molecular orbital (HOMO) lower than the E_{redox} of the electrolyte (to regenerate the dye sensitizers with electron transfer from the electrolyte).^{18–21}

In general, the following dye sensitizers are employed in DSSCs (maximum efficiency obtained is shown in parenthesis): metal–organic complexes (11%), metal-free organic dyes (10%), porphyrin dyes (12% in a co-sensitized processes), quantum-dot sensitizer (7.4%), and perovskite-based sensitizer (25%).^{22–25} Regarding metal–organic complexes, most of the investigations are focused on the ruthenium complexes dyes (RuL₂(NCS)₂) ($L = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) and its tetrabutylammonium salt, named as N3 and N719,

Received: September 23, 2019

Revised: November 20, 2019

Published: December 4, 2019





ZnO Nanowires/N719 Dye With Different Aspect Ratio as a Possible Photoelectrode for Dye-Sensitized Solar Cells

Karina Portillo-Cortez^{1*}, Ana Martínez¹, Monserrat Bizarro¹, Mario F. García-Sánchez², Frank Güell³, Ateet Dutt^{1*} and Guillermo Santana^{1*}

¹ Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, Mexico, ² Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, Mexico, ³ ENFOCAT-IN2UB, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

OPEN ACCESS

Edited by:

Anatoly P. Pushkarev,
ITMO University, Russia

Reviewed by:

Bing-Xin Lei,
Hainan Normal University, China
Lihong Qi,
Harbin Engineering University, China

*Correspondence:

Karina Portillo-Cortez
portillo@ciencias.unam.mx
Ateet Dutt
adutt@iim.unam.mx
Guillermo Santana
gsantana@iim.unam.mx

Specialty section:

This article was submitted to
Nanoscience,
a section of the journal
Frontiers in Chemistry

Received: 08 September 2020

Accepted: 02 November 2020

Published: 02 February 2021

Citation:

Portillo-Cortez K, Martínez A,
Bizarro M, García-Sánchez MF,
Güell F, Dutt A and Santana G (2021)
ZnO Nanowires/N719 Dye With
Different Aspect Ratio as a Possible
Photoelectrode for Dye-Sensitized
Solar Cells. *Front. Chem.* 8:604092.
doi: 10.3389/fchem.2020.604092

The vapor-liquid-solid (VLS) process was applied to fabricate zinc oxide nanowires (ZnO NWs) with a different aspect ratio (AR), morphological, and optical properties. The ZnO NWs were grown on a system that contains a quartz substrate with transparent conductive oxide (TCO) thin film followed by an Al-doped ZnO (AZO) seed layer; both films were grown by magnetron sputtering at room temperature. It was found that the ZnO NWs presented high crystalline quality and vertical orientation from different structural and morphological characterizations. Also, NWs showed a good density distribution of 69 NWs/ μm^2 with a different AR that offers their capability to be used as possible photoelectrode (anode) in potential future device applications. The samples optical properties were studied using various techniques such as photoluminescence (PL), absorption, and transmittance before and after sensitization with N719 dye. The results demonstrated that NW with 30 nm diameter had the best characteristics as feasible photoelectrode (anode) (high absorption, minimum recombination, high crystallinity). Also, the present samples optical properties were found to be improved due to the existence of N719 dye and Au nanoparticles on the tip of NWs. NWs grown in this work can be used in different photonic and optoelectronic applications.

Keywords: ZnO nanowires, high aspect ratio, dye-sensitized solar cell, N719 dye, Au nanoparticles, absorption spectra

INTRODUCTION

Energy production is satisfied by conventional energetic technologies based on natural gas, coal, oil. Several efforts have been performed to mollify the growing demand for electrical energy in unification with ecological upkeep through renewable energy development (Abdin et al., 2013; Skandalos and Karamanis, 2015; Greenaway et al., 2017; Pathak, 2020). O'Regan and Grätzel in 1991 proposed a modern kind of renewable solar technology termed as Dye-sensitized