



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

SÍNTESIS Y MODELADO DE NANOPILARES DE ÓXIDO
DE ZINC PARA SU APLICACIÓN OPTIMIZADA EN
CELDA SOLARES Y SENSORES DE BAJO COSTO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

PRESENTA:

JORGE ALEJANDRO MANZO MENDOZA

TUTORES:

DRA. ALEJANDRA CASTRO CARRANZA

ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES

UNIDAD MORELIA

Morelia, Michoacán, 2022



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.



ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

10
años
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 09** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **11 de mayo de 2022**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno **Jorge Alejandro Manzo Mendoza** adscrito a la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables** con número de cuenta **418127971**, quien presenta el trabajo titulado: **"Síntesis y modelado de nanopilares de óxido de zinc para su aplicación optimizada en celdas solares y sensores de bajo costo"** bajo la dirección como **tutor** de la **Dra. Alejandra Castro Carranza**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dra. Claudia Briones Jurado
Vocal:	Dra. Magali Estrada del Cueto
Secretario:	Dra. Alejandra Castro Carranza
Suplente 1:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Suplente 2:	Dr. José Núñez González

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a 16 de agosto de 2022.

DRA. YUNUEN TAPIA TORRES
SECRETARIA GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos institucionales

A la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, a la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia y a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por la oportunidad de formar parte de esta institución.

Al Programa de Apoyo a Procesos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT de la UNAM por el apoyo al proyecto “Puesta en marcha del proceso de fabricación de sensores ambientales de bajo costo basados en transistores (TFTs) de óxidos semiconductores para la detección de contaminantes en agua y aire en la región de Morelia”, TA101221

Al CONACYT Ciencia de Frontera CF19-263955 “Estudio de la interacción electrónica entre moléculas tóxicas en el ambiente y semiconductores orgánicos y óxidos para el diseño de sensores sustentables de comida, aire y agua”

A la UNAM por PAPIME PE109421 “Educación a distancia en ciencias aplicadas en el área de nanotecnología y ciencias atmosféricas: desarrollo de un programa híbrido internacional ENES Morelia UNAM-Uni Bremen”

Beca bécalos por permitirme seguir estudiando la carrera.

Agradezco todo el apoyo y guía de la Dra. Alejandra Castro Carranza.

Agradezco al Lic. y técnico de laboratorio Andres Castro Chacón por su asistencia, guía y discusión a lo largo del proyecto.

Agradezco al Dr. Orlando Hernández Cristóbal, por toda su colaboración para el desarrollo de la investigación.

A la Dra. Claudia Briones Jurado, la Dra. Magali Estrada del Cueto y el Dr. José Núñez González por revisar y aceptar ser jurados de esta tesis.

Agradecimientos personales

Agradezco a Alexandra Elbakyan por proveernos de información libre y gratuita a tantos estudiantes.

A mi madre, abuelo y hermano, por todo su tiempo, ayuda y enseñanzas.

A mi tío Ricky, tía Mariela, tía Jenny, tía Nora, Michael y Auggie por impulsarme a seguir estudiando.

A todas y todos estudiantes y amigos, con quienes compartí clases y tiempo durante la carrera.

A Ivana, por su apoyo incondicional.

A mi madre

Índice general

Agradecimientos institucionales	I
Agradecimientos personales	II
1 Introducción	3
§1.1 Justificación	3
§1.2 Planteamiento del problema	3
§1.3 Pregunta de investigación	4
§1.4 Estado del arte	4
2 Objetivos	8
§2.1 Objetivo general	8
§2.2 Objetivos específicos	8
3 Fundamentos	9
§3.1 ZnO	9
§3.1.1 Nanoestructuras	11
§3.1.2 Estructura cristalina	11
§3.1.3 Estructura de bandas	12
§3.1.4 Estados trampa	12
§3.2 Uniones	14
§3.2.1 Contacto Óhmico	14
§3.2.2 Barrera Schottky	15
§3.3 Diodo	16
§3.4 Celda Solar	17

§3.4.1 Celdas solares híbridas	18
§3.5 Sensores	20
§3.6 Simulación	21
§3.6.1 SILVACO TCAD	21
§3.6.2 SimaPro	22
4 Síntesis	24
§4.1 Nanopilares	24
§4.1.1 Capa semilla	24
§4.1.2 Crecimiento hidrotermal	25
5 Caracterización	30
§5.1 Técnicas	30
§5.1.1 SEM	30
§5.1.2 Rayos X	31
§5.1.3 Espectroscopía uv-visible	33
§5.2 Caracterización eléctrica	34
6 Discusión y Resultados	38
§6.1 Simulaciones	38
§6.2 Síntesis experimental	39
§6.3 Caracterización	46
§6.4 Caracterización eléctrica	48
§6.5 ACV	49
7 Conclusiones	54
A Mediciones UV-Vis	56
B Inventario de ACV	58
C Códigos	60
§C.1 Estructura de Nanopilares	60

§C.2 Curvas Características	99
---------------------------------------	----

D Resultados de Simulación	102
-----------------------------------	------------

Índice de figuras

1.1 Gráfica de propiedades de celdas solares	7
1.2 Gráfica de crecimientos de NRs de ZnO	7
3.1 Estructura cristalina del ZnO	12
3.2 Estructura de bandas del ZnO calculada mediante funcional híbrido HSE .	13
3.3 Distintos tipos de uniones	14
3.4 Imagen esquemática de diagrama de bandas de contacto Schottky	16
3.5 Generaciones de tecnologías fotovoltaicas	17
3.6 Imagen esquemática de Celda Solar Híbrida	19
3.7 Funciones de receptor y transductor en MOS	20
4.1 Imagen de deposición por spin-coating	26
4.2 Imagen de crecimiento hidrotermal	27
5.1 Rayos X incidiendo de forma constructiva	32
5.2 Imagen esquemática de dispositivo de medición UV-Vis.	34
5.3 Imagen de curva característica J-V para de un dispositivo fotovoltaico. . .	36
5.4 Imagen de caracterización eléctrica	37
6.1 Estructura de arreglo de nano pilares simulada en Silvaco de Diodo formado	39
6.2 Simulación de estructura y curva característica de Diodo de ZnO	40
6.3 Micrografías SEM perpendiculares y horizontales de muestras de ZnO cre- cidas con KOH	41
6.4 Imágenes de muestras de la tabla	43

6.5	Imagen SEM de resultados obtenidos con proceso con previo calentamiento de Urea.	44
6.6	Imágenes en SEM de muestras con Urea.	45
6.7	Diagrama de energía de muestra de nano pilares con P3HT	46
6.8	Espectros de absorción UV-Vis de muestras sintetizadas con Urea y HMTA	47
6.9	Espectro de difracción de rayos X	48
6.10	Curvas características de J-V de muestra de nanopilares	50
6.11	Curva característica de J-V de muestra de nanopilares	50
6.12	Evaluación del daño en base a IPCC 2013	51
6.13	Evaluación del daño en punto final utilizando la metodología Recipe 2016 .	51
6.14	Evaluación del daño con metodología ReCiPi 2016 y IPCC 2013	53
A.1	Mediciones de UV-Vis de muestras sintetizadas con Urea	56
A.2	Gráficas Tauc de muestras sintetizadas con Urea y HMTA	57
D.1	Curvas características de J-V simuladas para distintos nanopilares	102

Índice de cuadros

1.1	Resumen de dimensionalidad de nanoestructuras de ZnO	6
4.1	Datos sobre muestras realizadas con Nitrato de Zinc y Urea	28
6.1	Muestras realizadas con Urea y Nitrato de Zinc en SEM	42
B.1	Tabla de inventario de entradas puestas en SimaPro	58

Resumen

En el presente trabajo se estudia la síntesis de arreglos nanoestructurados de óxido de zinc (ZnO), específicamente el mecanismo de fabricación de nanopilares utilizando urea, para aplicaciones en sensores y capa transportadora de electrones en celdas solares de bajo costo. Las muestras fueron analizadas mediante técnicas de caracterización como espectroscopía UV-visible, espectroscopía de dispersión de rayos X, espectroscopía de dispersión energética de rayos X y microscopía de barrido electrónico. Se aplicaron herramientas de análisis de ciclo de vida para corroborar el uso de urea como precursor en la fabricación de nano pilares de óxido de zinc. Además, se realizaron simulaciones de las nanoestructuras para verificar su interfaz con los contactos empleados experimentalmente, así como el desarrollo de los nano pilares individuales mediante el software TCAD Silvaco con el objetivo de que pueda ser usado como base para dar continuidad a la investigación de optimización en las dimensiones y el proceso de fabricación de las estructuras. Mediante el uso de la urea se logró el crecimiento controlado y de bajo costo de nano pilares con una altura desde 100 nm hasta una 1 μm y con diámetros de 20 a 200 nm lo cual genera una perspectiva aplicación potencial para el desarrollo de dispositivos electrónicos sustentables.

Abstract

In the present work the synthesis of nanostructured arrangements of zinc oxide is studied (ZnO), specifically the mechanism of manufacturing nano rods using urea, for applications in sensors and electron carrier layer in low-cost solar cells. Samples are analyzed using characterization techniques such as UV-visible spectroscopy, X-ray spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and scanning electron microscope. Life cycle analysis tools were applied to corroborate the use of urea as a precursor in the construction of zinc oxide nano rods. In addition, simulations of the nanostructures were carried out to verify their interface with the contacts, as well as the development of the individual nano rods using the TCAD Silvaco software with the aim that it can be used as a basis to give continuity to the research of optimization in the dimensions and the manufacturing process of the

structures. Through the use of urea, the controlled and low-cost growth of nano rods with a height from 100 nm to 1 μm and with diameters of 20 to 200 nm was achieved, which generates a potential application perspective for the development of sustainable electronic devices.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Justificación

El ZnO es un material que muestra un amplio espectro de propiedades útiles para un diverso número de aplicaciones[1, 2, 3, 4] en diferentes ramas de la investigación y el desarrollo tecnológico. Su utilidad en sensores y celdas solares presenta un extenso interés actual así como toda investigación en el avance de la nanotecnología.

1.2. Planteamiento del problema

Por un lado, en las últimas décadas la severa contaminación ambiental se ha convertido en un punto focal en la mayor parte de los países y la población en general además de ser una gran amenaza para la supervivencia y el desarrollo humano. Por otro lado, una gran parte (de casi 32%) del cambio climático es debido al alto uso y aumento del sector de generación de energía eléctrica y migrar a nuevas fuentes de energía más sustentables es uno de los objetivos del desarrollo sostenible[5]. Para abordar ambas necesidades urgentes tanto en la detección de la contaminación, como en la generación de energía, el ZnO posee características que lo colocan como un material útil para el desarrollo de celdas solares y sensores ambientales. Específicamente, en la región de Morelia y alrededores, se requiere del desarrollo de este tipo de tecnologías, ya que generará un impacto en la región y el país. Actualmente el uso de ZnO en dispositivos electrónicos ofrece varias ventajas, aunque uno

de sus mayores problemas es su eficiencia no mayor al 7% en celdas fotovoltaicas híbridas. Con el objetivo de aumentar su rendimiento se pretende disminuir las dimensiones de los nano pilares (nano estructuras de óxido de zinc en forma de prisma hexagonal con una relación de aspecto menor a 5), dando lugar a una reducción de la relación de aspecto [6, 7] (motivado por el aumento de la eficiencia relacionado con la disminución de sitios de recombinación), así como aminorar los defectos en las nanoestructuras y reducir el impacto ambiental generado en su fabricación.

1.3. Pregunta de investigación

¿Cómo se podría mejorar/optimizar la eficiencia de celdas solares y el diseño de sensores ambientales modificando las dimensiones de nanopilares de ZnO sintetizados por métodos de bajo costo para ser reproducidos en la región?

1.4. Estado del arte

La investigación en ZnO se remonta desde finales de 1960 a mediados de los 80 's todo esto impulsado por las ventajas de ofrecer cristales individuales en bulto y formación de las primeras capas epitaxiales [8]. En el siglo 20 sus propiedades semiconductoras de transporte de carga, estructura de banda y dopaje lo convirtieron nuevamente en un material de interés. La atención se desplazó con el tiempo a varios semiconductores del grupo III-V con menor dimensionalidad básicamente porque el dopaje tipo n del ZnO puede realizarse de forma relativamente fácil (con Al, Ga ó In) pero el dopaje tipo p resulta complicado en el ZnO [9]. A medida que el desarrollo de la tecnología de semiconductores ha comenzado a especializarse cada vez más en la última década, nuevas tecnologías son investigadas. El uso de nanoestructuras se ha incrementado, campo en el cuál el ZnO se ha movido una vez más en el ámbito de interés, especialmente en forma de nano pilares.

La síntesis de nano pilares por método hidrotermal, que es el principal método de enfoque en el presente trabajo, se ha realizado con una amplia gama de soluciones y precursores [10]. Aquí presentamos el uso de Urea como precursor en la síntesis de nanoalambres ya

que es un material de bajo costo e impacto ambiental. En el 2002 Music´et al [11] hacen un proceso en el cual utilizan acetato de zinc, etanol y urea a bajas temperaturas por periodos de varias horas, obteniendo nano hojuelas. En 2004 [12] se estudia el uso de urea comparándose con otros precursores y sometiendo a tratamiento térmico, obteniendo nano “rosetas” (tipo de nano estructura de ZnO, traducido del inglés como *rosette like*). Se sugiere que una elección apropiada de los materiales precursores (hexametilentetramina, hexametilamina, NaOH, KOH) es importante en la síntesis de nanomateriales. En 2006 Wu, L. et al [13] obtienen nanopartículas utilizando urea como precursor a temperaturas de 100 °C y tratamiento térmico de 400 °C. En el mismo año [14] utilizando diferentes fuentes de zinc (acetato de zinc, cloruro de zinc, nitrato de zinc hexahidratado y sulfato de zinc heptahidratado) en solución con urea muestra diferentes morfologías. Zhang, J. et al [15] usando nitrato de zinc hexahidratado y urea en un proceso de reflujo por 8 h y secado al aire logran conseguir un polvo que contiene nanoalambres (Nanoestructuras similares a los nano pilares con la única diferencia de poseer mayores relaciones de aspecto, >5) con dimensiones de 30-40 nm de diámetro y longitudes de entre 500 y 700 nm. Este último proceso es de interés para el presente estudio, aunque el uso de polvo en la fabricación de dispositivos presenta varias desventajas, como poco control en el tamaño de nanoestructuras y al obtener en polvo dificulta el alineamiento de los nano alambres y su adhesión al substrato.

Las dimensiones de los nano pilares en diferentes aplicaciones varían, así como la eficiencia de estos. Se muestra una tabla sobre diferentes celdas solares híbridas y las dimensiones de los nano pilares utilizados en su fabricación. Las eficiencias y tamaños son mostrados en la Figura 1.1, en donde se observa que las celdas más eficientes tienen relativamente relaciones de aspecto inferiores y los métodos en los cuales se sintetizan estas nanoestructuras son variados y todos cuentan con sus propias singularidades, aunque es posible aislarlos en 4 categorías que se pueden observar en la Figura 1.2.

Núm.	Materiales	Longitud	Diámetro	Eficiencia	Ref
1	ITO/ZnO nanorods (NRs) /P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Gold	200 nm	70 nm	0 %	[16]
2	Ag/P3HT/C60/ZnO NRs /ZnO/FTO	250 nm	80 nm	0.016 %	[17]
3	ITO/ZnO/ZnO NRs/TiO ₂	200-300 nm	50 nm	0.07 %	[18]
4	quartz/rGO/ZnO NRs /P3HT/PEDOT:PSS/Au	1 μm	200 nm	0.31 %	[19]
5	Au/G-P3HT /ZnO NRs/FTO	>2 μm	150 nm	0.4 %	[20]
6	ITO/ZnO NRs/P3HT:PCBM /MoO ₃ /Ag	980 nm	95 nm	0.47 %	[21]
7	Au/MoO ₃ /PCBM:P3HT /ZnO NRs/ZnO/ITO/Glass	400 nm	100 nm	0.5 %	[22]
8	ITO/ZnO NRs/SQ2 /P3HT/Ag	200 nm	20-30 nm	0.53 %	[23]
9	P3HT/ZnO NRs(Ag dopados) /Br/PGR	200 nm	50 nm	1 %	[23]
10	ITO/MEH-PPV/ZnO-CdS NRs/Au /Au	400 nm	20-50 nm	1.23 %	[24]
11	FTO/ZnO/ZnO NRs/P3HT /PEDOT:PSS/Au	2 μm	125 nm	1.44 %	[25]
12	PET/ITO/ZnO/ZnO NRs /P3HT:PCBM/Ag	300–400 nm	40-50 nm	1.78 %	[26]
13	ITO/ZnO/ZnO /P3HT:PCBM/Ag	1 μm	100-150 nm	2.44 %	[27]
14	ITO/ZnO/ZnO NRs /P3HT:PCBM/Ag	350–400 nm	80–100 nm	2 %	[28]
15	ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag	300 nm	20-40 nm	2.7 %	[29]
16	ITO/PEDOT/ZnO NRs + P7HT /ZnO ETL/Al	20-50 nm	10-15 nm	2.9 %	[30]
17	FTO/ZnO NRs/PCBM:P3HT /PEDOT:PSS/Ag	100 nm	50 nm	3.08 %	[7]
18	ITO/ZnO/ZnO NRs /PCBM:P3HT/Ag	115 nm	25 nm	3.33 %	[31]
19	ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag	140 nm	20 nm	3.58 %	[32]
20	AZO/ZnO NRs- CH ₃ NH ₃ Pb _{1-x} Cl _{3-x} /C	300 nm	120nm	3.62 %	[33]

Cuadro 1.1: Resumen de dimensionalidad de nanoestructuras de ZnO

Figura 1.1: Gráfica de eficiencia y dimensiones de nano pilares de celdas solares con ZnO nanoestructurado

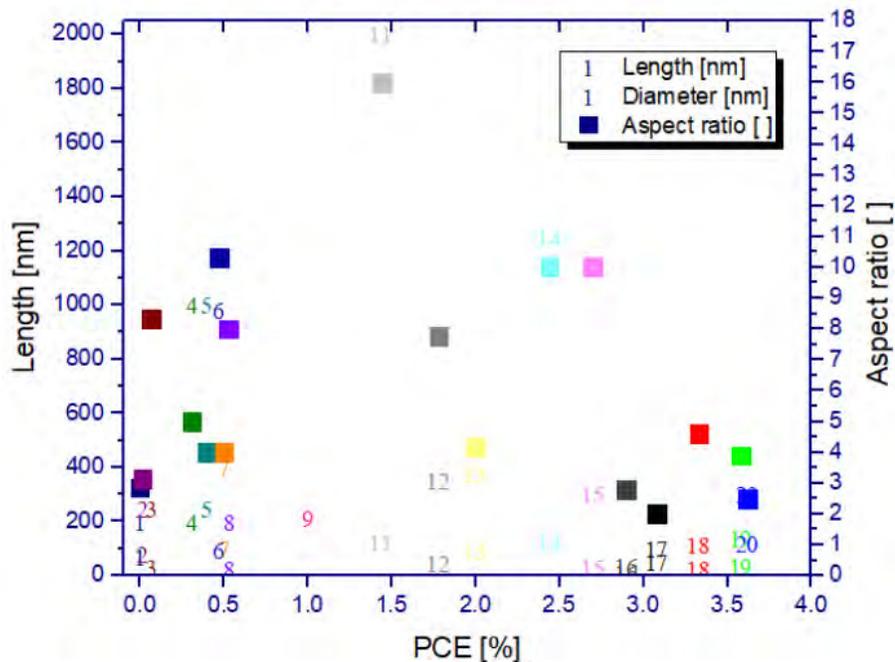
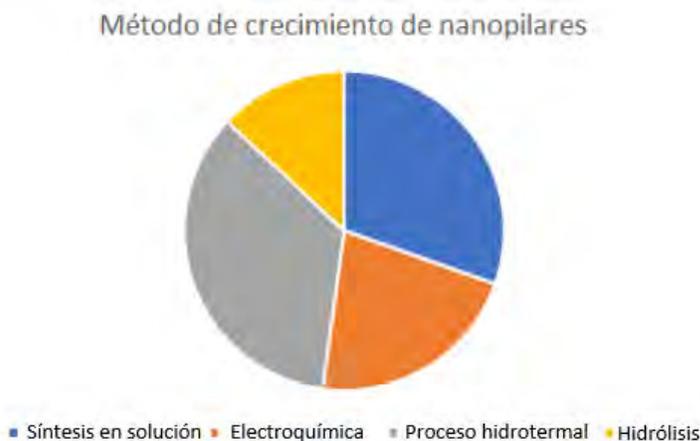


Figura 1.2: Gráfica de crecimientos de NRs de ZnO utilizados en la fabricación de las celdas solares del Cuadro 1.1



Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo general

Definir los fundamentos teóricos y experimentales para mejorar la eficiencia, repetibilidad y aplicabilidad de nanopilares de ZnO en el diseño de celdas solares y sensores de bajo costo en la región.

2.2. Objetivos específicos

Definir teóricamente las dimensiones óptimas de los nanoalambres de ZnO combinados con materiales orgánicos.

Definir de los procesos experimentales para la fabricación de nanopilares utilizando técnicas sostenibles de bajo costo, y su aplicación en celdas solares y sensores.

Optimizar el proceso experimental para lograr nanoestructuras con materiales sostenibles.

Aplicar y evaluar los nanoalambres sintetizados en una unión p-n para ser aplicado en una celda solar híbrida orgánica-inorgánica.

Capítulo 3

Fundamentos

3.1. ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un componente inorgánico, un polvo blanco insoluble en agua ampliamente utilizado como activo en numerosos materiales y productos incluyendo plásticos, cerámicas, vidrios, cemento, lubricantes pinturas, adhesivos, pigmentos, alimentos, baterías, ferritas, retardantes de fuego, entre otros. A nivel global las reservas totales de zinc se encuentran estimadas en alrededor de 250 millones de toneladas métricas [34]. Australia lidera la posesión de reservas de zinc a nivel mundial (aproximadamente 69 millones de toneladas métricas) siguiéndole países como China, Rusia y México (19 millones de toneladas métricas). Actualmente China es el principal productor mundial de zinc de las minas [35]. Al ser un material polimorfo, resulta interesante y necesario realizar un análisis de la relación de sus propiedades eléctricas y ópticas con respecto al cambio en su geometría. Específicamente, para ser aplicado de forma optimizada en celdas solares y en múltiples tipos de sensores biológicos y ambientales para abordar diferentes necesidades energéticas y de detección en nuestra sociedad [36, 37]. Ya que el ZnO permite el desarrollo de tecnologías de bajo costo al ser este un material de fácil obtención, de métodos de síntesis asequibles, reciclable y de bajo impacto ambiental, de ahí el interés por el Laboratorio Internacional de Dispositivos Electrónicos Ambientales (LAIDEA) de la ENES Morelia de trabajar con él; sobre todo porque una de las prioridades de dicho laboratorio es el desarrollo de sensores de bajo costo con aplicaciones ambientales, área

donde el ZnO es potencial [1, 2, 3, 4]. El ZnO presenta una amplia variedad de nanoestructuras que pueden ser sintetizadas por distintos métodos [38, 39, 40, 41, 42, 43], dando lugar a un gran número de morfologías que incluyen nanotubos, tetrápodos, nanocinturones, dentrítas, nanopartículas, entre otras [37, 39]. Como es sabido, las propiedades de los materiales se definen en función de distintos factores, como son tipos de enlaces químicos, composición, estructura cristalina, entre otras. Así mismo, en escalas nanométricas las propiedades de algunos materiales cambian con respecto a su tamaño en volumen. Es por ello, que el estudio de nanoestructuras de los materiales es un campo de interés tanto en la investigación científica como para el desarrollo tecnológico.

Además de su variedad morfológica a nivel nanométrico, el ZnO tiene tres propiedades clave que lo convierten en un material aún más interesante. Primero, es un semiconductor, con una brecha de banda prohibida, comúnmente conocida como *band gap* (por su nombre en inglés), de 3,37 eV y una alta energía de excitón (60 meV) [1, 3, 4]. Es un óxido funcional importante que exhibe una emisión casi ultravioleta y presenta (especialmente películas delgadas) comportamiento óptico no lineal [37, 44]. En segundo lugar, debido a su simetría no central, el ZnO es piezoeléctrico, propiedad clave en la construcción de sensores y transductores [37]. Finalmente, el ZnO es bio-seguro y biocompatible [36, 45, 46, 47, 48], y puede usarse para aplicaciones biomédicas sin recubrimiento, propiedades que lo hacen también potencial en las áreas de la medicina; además en la nanoelectrónica, electrónica flexible y generación de energía. El uso en aplicaciones de esta tesis se encuentra enfocado en el desarrollo de celdas solares y sensores. Las mayores ventajas que ofrece el ZnO en la creación de las mencionadas tecnologías es en costos y fabricación, ya que el precio es relativamente barato y la nanoestructura puede ser preparada usando técnicas de baja temperatura y la relación de aspecto y densidad pueden ser manipulados con las concentraciones y el tiempo de reacción [49, 28, 50]. Otra ventaja en el uso del ZnO como material para celdas solares es que el ZnO es estable contra agentes ambientales (humedad, oxígeno y calor). Esto permite que el dispositivo se mantenga en condiciones ambientales adversas por un tiempo largo.

En la investigación científica la observación permite el desarrollo de hipótesis que se verifican con la reproducción de experimentos. Estas relaciones de causa y efecto aso-

ciadas a los descubrimientos se pueden representar con expresiones matemáticas que se aproximan al comportamiento del sistema el cual se estudia. Actualmente, con el rápido desarrollo de las computadoras, se han traducido esas expresiones matemáticas en códigos de computadora que permiten replicar la manera de trabajar del sistema a través del tiempo. A este proceso se le llama simulación. La simulación de celda de óxido de zinc es una parte fundamental y se busca que este trabajo de tesis sirva como fundamento y base para la generación de tecnología local para atender las necesidades de energía y detección ambiental, específicamente mediante la fabricación de uniones semiconductoras híbridas nanoestructuradas con materiales orgánicos, con bajo impacto ambiental.

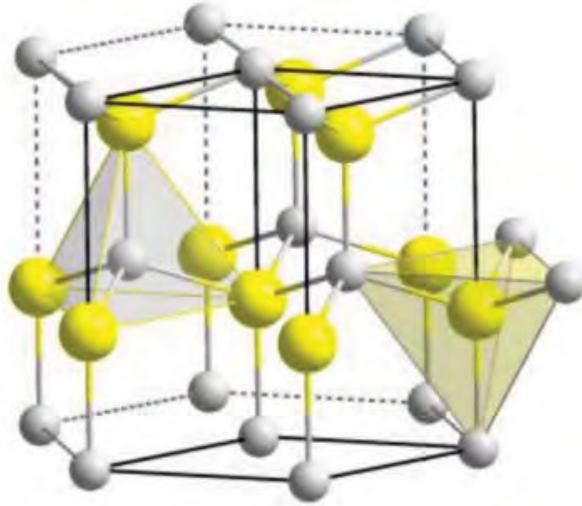
3.1.1. Nanoestructuras

Los materiales a escalas nanométricas contienen propiedades interesantes que en tamaño de bulto no poseen, como en confinamiento cuántico. Una propiedad como el confinamiento cuántico conduce a aplicaciones de dispositivos mejoradas por un mayor control sobre el band gap, transporte electrónico y la recombinación de portadores [36, 47, 51]. En el caso de los nanopilares de ZnO no es una excepción. Estas nanoestructuras unidimensionales (1D) cuentan con una relación de aspecto y una alta relación superficie-volumen [52] que se puede adaptar de acuerdo con las condiciones de crecimiento que se utilicen [45, 28].

3.1.2. Estructura cristalina

El ZnO, de la misma forma que la mayor parte de los compuestos semiconductores binarios se conforma en la estructura wurzita [53]. En la estructura de la wurzita, hay cuatro átomos por celda unitaria. Por tanto, el volumen medio por átomo en la estructura de la wurzita viene dado por $\sqrt{3}/8 a^2 c$. La estructura de la wurzita tiene simetría uniaxial y varios cristales piezoeléctricos y piroeléctricos poseen esta estructura. La estructura del ZnO se caracteriza por dos sublattices (sub-enrejados) de Zn^{2+} y O^{2-} en donde cada ion Zn (amarillos) se encuentra en el centro de un tetraedro de iones de O (blancos) y viceversa (véase la Figura 3.1).

Figura 3.1: Estructura cristalina hexagonal del ZnO conocida como wurzita [53]



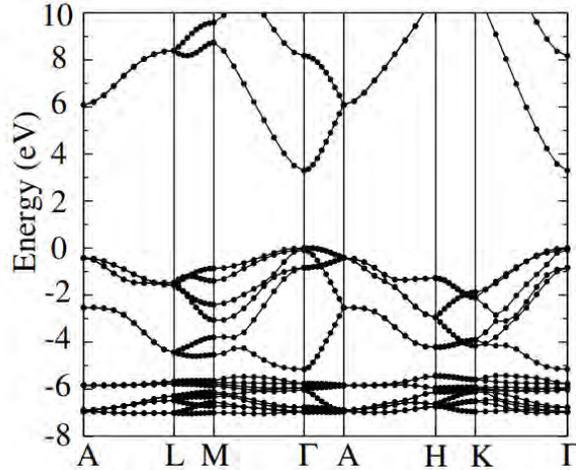
3.1.3. Estructura de bandas

Tomando en consideración la Figura 3.2 se puede obtener información de las propiedades del ZnO. Como el máximo en la banda de valencia y el mínimo en la banda de conducción se encuentran en Γ en el punto $k = 0$ en la zona de Brillouin se dice que el ZnO tiene un band gap directo (como se observa en la Figura 3.2 donde el punto mas bajo de la banda de conducción se encuentra exactamente sobre el punto mas alto de la banda de valencia) y un semiconductor de band gap directo conserva el impulso tras la generación de un excitón. Su band gap es relativamente alto, 3,37 eV, lo que le suma atractivo el uso de ZnO en dispositivos electrónicos ya que los materiales con relativamente alto band gap pueden soportar la exposición a campos eléctricos y temperaturas más altas [51].

3.1.4. Estados trampa

Factores como temperatura, estrés e impurezas pueden influir en los parámetros de la red del ZnO Figura 3.1. Los defectos puntuales también son comunes en esta estructura, tomando la forma de vacancias de zinc, vacancias de oxígeno y defectos extendidos que aumentan la constante de celosía. Además, la terminación abrupta de un proceso de crecimiento puede resultar en defectos en la superficie. A menos que la estructura termine en una superficie no polar (1 0 1 0), la polaridad puede aumentar el número de defectos

Figura 3.2: Estructura de bandas del ZnO calculada mediante funcional híbrido HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [37]



superficiales al unirse con O_2 y O^{2-} en el aire a lo largo del tiempo. Después de la síntesis se encuentran en la superficie sitios donadores y aceptores de electrones. El oxígeno en la atmósfera se adhiere a la superficie dando lugar a una carga negativa que conduce a una región de carga espacial [54].

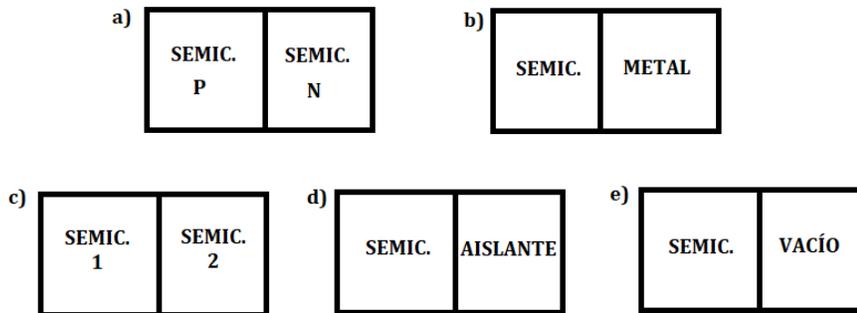
Una característica importante de los nanopilares de ZnO y que representa dificultades de controlar es la constante existencia de defectos en la superficie. Los defectos superficiales son difíciles de identificar ya que representa un reto encontrar donde se originan exactamente. Se ha tenido contemplado desde ya hace tiempo que las vacancias de oxígeno forman la mayor parte de los donadores en el ZnO [47, 55]. La consideración de las mediciones de fotoconductividad, por ejemplo, indica que la recombinación prolongada de portadores es resultado directo de los estados trampa entre bandas; después de un período de fotoexcitación, los portadores tardan más en recombinarse, ya que los electrones quedan atrapados dentro de la brecha de energía [48, 56] Este fenómeno se puede generalizar a otras conducciones, incluida la observada en las curvas corriente-voltaje (I-V). Cuando se induce un campo eléctrico a través de una variante de polarización aplicada a través de la muestra, los portadores superan la barrera de potencial en el voltaje umbral y, al revertir la polarización, se relajan nuevamente en un proceso de recombinación. El resultado de este proceso que da lugar a la aparición de la curva I-V depende en gran medida de la facilidad con la que los electrones pueden recombinarse con sus homólogos, los huecos.

Más defectos superficiales y estados de trampa inevitablemente harán que un dispositivo se desvíe de la rectificación exacta esperada según el diagrama de bandas.

3.2. Uniones

En el estudio de los semiconductores una unión se refiere a dos materiales en contacto en su superficie por medio de una unión metalúrgica [57]. Unión es el término más comúnmente usado para describir la interface entre materiales y puede cambiar según los tipos de materiales, por ejemplo, si al menos uno de estos dos materiales es un semiconductor se le considera una unión semiconductor [58]. Otras uniones populares y bien estudiadas son la unión p-n y unión metal-semiconductor Figura 3.3.

Figura 3.3: Distintos tipos de uniones entre distintos tipos de materiales.



3.2.1. Contacto Óhmico

Ocurre cuando un metal y un semiconductor, o dos metales, se encuentran en contacto, la unión permite la conducción en ambas direcciones entre ambos materiales ya que no existen una resistencia detectable o esta resistencia es despreciable en comparación con la resistencia total del semiconductor. Se espera que el voltaje que se pierde en uniones con este contacto sea relativamente pequeño en comparación con la región activa en el dispositivo. La corriente en esta unión, idealmente, sigue un comportamiento lineal con el voltaje aplicado, es decir:

$$V = IR_c \quad (3.1)$$

Donde R_c es la resistencia del contacto y debe ser evaluado a $V = 0$ y es comúnmente encontrada mediante análisis numérico computacional. El contacto óhmico es inmediatamente observable por su comportamiento lineal cuando se miden experimentalmente las curvas I-V características.

3.2.2. Barrera Schottky

Otro tipo de contacto que ocurre en una unión metal-semiconductor es el de contacto Schottky. Cuando un metal es puesto en contacto directo con un semiconductor se forma lo que es llamado barrera Schottky dando lugar a un fenómeno llamado rectificación. Schottky utilizó la teoría de bandas de sólidos semiconductores para argumentar la existencia de una barrera de potencial interna (barrera Schottky); esta idea fue fundamental en la teoría y desarrollo del dispositivo semiconductor [58]. La barrera Schottky se forma debido a las diferencias intrínsecas entre el metal y el semiconductor, específicamente con la función de trabajo y afinidad electrónica respectivamente. Esta barrera presenta un comportamiento no lineal, que es más simple de entender al considerar los perfiles de banda de cada material. Véase la Figura 3.3.

Observamos en *a)* un caso ideal donde un metal y un semiconductor tipo n sin defectos superficiales se encuentran separados por el vacío. Φ_m y Φ_n , son las funciones del metal y el semiconductor tipo n, respectivamente; X es la afinidad electrónica del semiconductor; E_c , E_F y E_v son las energías de las bandas de conducción, Fermi y valencia, respectivamente, y δ indica el espacio entre los dos materiales. Cuando δ disminuye a una distancia interatómica, para los electrones ya no hay separación en los materiales. En este punto el límite de altura de la barrera, $\Phi_{Bn0} = (\Phi_m - X)$, es alcanzado.

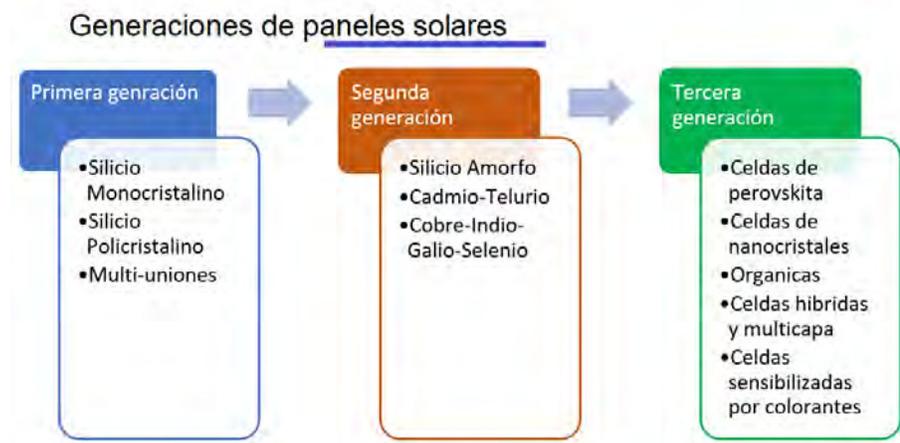
Cuando se encuentran separados, los niveles de energía del metal y el semiconductor están situados de forma independiente uno del otro. Al estar en contacto los niveles de Fermi de ambos materiales se alinean. El nivel de Fermi del semiconductor desciende a la diferencia de las funciones de trabajo ($\Phi_m - \Phi_n$), pero la energía entre las bandas de conducción y valencia se mantiene. Por lo tanto, la desigualdad de las funciones de trabajo, $\Phi_m > \Phi_n$, da como resultado la barrera potencial antes mencionada.

Las condiciones anteriores son lo que crea una barrera Schottky tipo n. La difusión de

3.4. Celda Solar

La energía renovable viene de muchas formas: solar, eólica, hidroeléctrica y combustibles sintéticos (e-fuels), por nombrar las fuentes más comunes. Los combustibles fósiles, como el petróleo y el carbón, son actualmente la mayor fuente de energía utilizada a nivel mundial y las emisiones de gases de efecto invernadero relacionadas con la combustión de carbón son el mayor contribuyente individual al cambio climático global [59]. La energía solar se refiere a toda la luz y el calor del sol, es una energía renovable y virtualmente inagotable. Existen muchas formas de extraer la energía solar, como calentadores solares, arquitectura solar y, la más ampliamente usada, paneles fotovoltaicos o también conocidos como celdas solares. La celda solar es cualquier dispositivo que transforme la luz en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico, que consiste básicamente en que cuando la luz que llega del sol provoca que algunos electrones sean excitados a niveles de energía superiores, esto a su vez les permite moverse generando así una fuerza electromotriz. Desde 1946 cuando se inventa la primera celda fotovoltaica, hecha a partir de silicio [60], hasta nuestra era se han utilizado diferentes tipos de materiales, este cambio en el uso de nuevos y más útiles materiales marcó la división entre la generación de celdas fotovoltaicas. En la

Figura 3.5: Generaciones de tecnologías fotovoltaicas



Las celdas solares gozan en mayor medida de la misma estructura en donde la luz entra sobre una capa antirreflejante, que busca minimizar las pérdidas de luz por reflexión y se transmite a las capas de conversión de energía que se encuentran debajo. Las capas de

conversión de energía son la capa delantera, la capa de absorción, que constituye la parte central del dispositivo, y la capa trasera. Dado que la mayor parte de la energía de la luz solar y la luz artificial se encuentra en el intervalo visible de radiación electromagnética, las celdas solares deben ser eficaces en absorber la radiación en esas longitudes de onda. Los materiales que más absorben la radiación visible pertenecen a una clase de sustancias conocidas como semiconductores. Al incidir la luz en la celda, los electrones de la capa de absorción son excitados de un nivel bajo de energía, donde se encuentran interactuando mayormente con un átomo, hacia un nivel de alta energía, en el cual se pueden mover de forma aleatoria a través del sólido. Las capas delantera y trasera tienen como función inducir un campo eléctrico para así controlar la dirección del movimiento de los electrones, dando lugar a un movimiento colectivo, llevando la corriente a un circuito externo para lograr generar un trabajo. Dos contactos adicionales son requeridos, necesarios para llevar la corriente eléctrica a una carga externa y de regreso a la celda, para cerrar un circuito eléctrico. El contacto delantero es donde la luz entra hacia la capa de absorción y se compone de un buen conductor. De la misma forma, el contacto trasero debe tener un comportamiento óhmico y comúnmente se encuentre hecho de metal.

3.4.1. Celdas solares híbridas

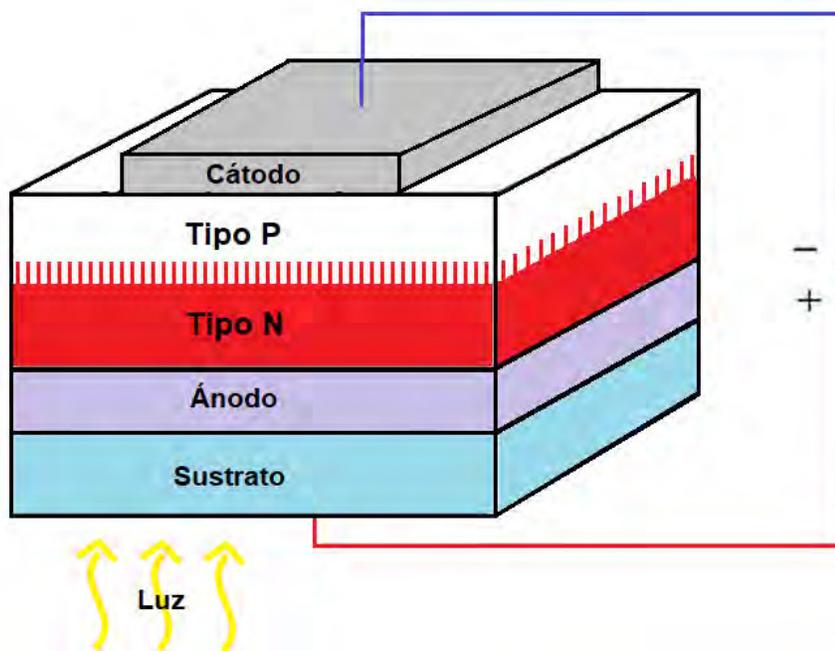
Desde sus inicios, a mediados del siglo XX [60] hasta hoy en día se ha creado una amplia variedad de tecnologías de celdas solares, como sensibilizadas con colorantes, nano cristales, de capa delgada, orgánicas/inorgánicas e híbridas. Las celdas solares híbridas son una combinación de nanoestructuras de materiales orgánicos e inorgánicos, combinando las propiedades únicas de nano estructuras semiconductoras y con los materiales orgánicos/poliméricos con una estructura como se muestra en la Figura 3.6. Básicamente consisten en un polímero semiconductor tipo p y un material inorgánico tipo n, y para mejorar su funcionamiento capas transportadoras de huecos y electrones e la interfaz con los electrodos.

El material utilizado en el ánodo es vidrio o plástico cubierto con ITO, FTO (óxido de estaño dopado con flúor), GZO (óxido de zinc dopado con galio), entre otros. Pero en general vidrio cubierto con ITO es el más ampliamente utilizado debido a su estabi-

lidad y accesibilidad. En general muchos materiales para el cátodo han sido utilizados. En la investigación comúnmente el uso de metales líquidos o metales con bajos puntos de ebullición son preferidos debido a su mayor facilidad de manejo, pero el Al es el más elegido [61]. En las celdas solares híbridas orgánicas e inorgánicas se utilizan materiales poliméricos tipo p por su mayor movilidad. Algunos de los más utilizados actualmente son P3HT, PEDOT:PSS, PDPP[T_2]-T,F4TCNQ, entre otros. Y los materiales inorgánicos de bajo costo tipo n son ZnO, TiO₂, PbS, ZnS, PbSe, CuPc, PS, nano alambres de Si, Si, etc. Cabe recalcar que aunque ya se sabe que el ZnO se utiliza como capa transportadora de electrones, en este trabajo se hace la hetero unión para verificar que los materiales sean propicios para ella.

El efecto fotovoltaico que ocurre en el sistema se basa en la absorción de energía a través de una molécula unida a la superficie de un semiconductor de amplio band gap, el aumento de la superficie de contacto del tinte con el semiconductor es importante. Esto es el papel que desempeña la introducción de nano estructuras para aumentar la absorción de electrones e incrementar la fotocorriente.

Figura 3.6: Imagen esquemática de Celda Solar Híbrida en estado sólido.



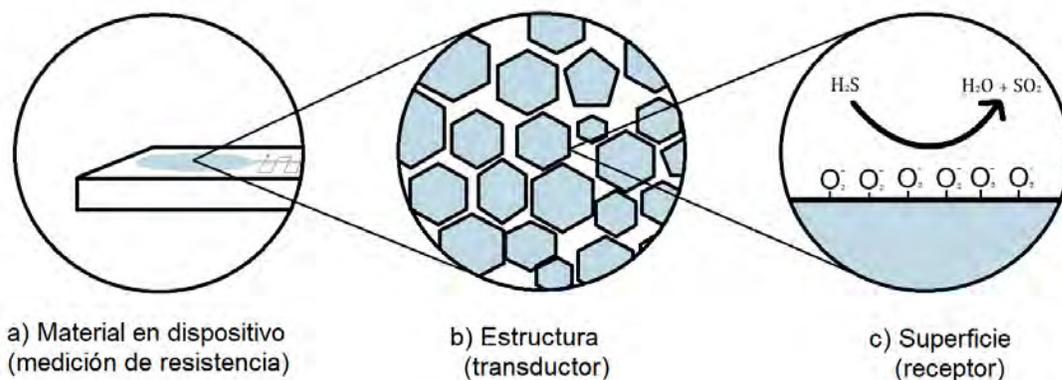
A pesar de sus ventajas con el uso de semiconductores orgánicos y propiedades debidas

a los semiconductores y nano estructuras inorgánicas las conversiones de energía registradas siguen siendo bajas en comparación con las celdas solares inorgánicas convencionales. Mayor investigación y desarrollo es crucial para su optimización.

3.5. Sensores

Sensores son una parte central de todos los sistemas de control modernos. Su función consiste en detectar y/o medir un parámetro [62]. Sus aplicaciones son vastas, por ejemplo, los automóviles tienen varios sensores enfocados en una diversa variedad de tareas, tales como manejo de motor, control de emisiones, seguridad, confort, monitoreo y diagnóstico del vehículo, entre otras. Mientras que los sensores a microescala generalmente tenían aplicaciones físicas tradicionales, la llegada de los nano materiales y nanoestructuras ha traído una nueva generación de nano sensores con uso en electrónica, fotónica y magnética. Debido a su pequeño tamaño, los nanosensores muestran una alta sensibilidad (la más baja concentración del compuesto a medir que puede ser medida en el tiempo de detección) y muy bajo tiempo de respuesta (periodo de tiempo entre que la concentración del compuesto alcanza un valor específico y el sensor genera una señal) [63] llegan incluso a poder detectar una sola molécula.

Figura 3.7: Funciones de receptor y transductor en sensor de gas de ZnO nanoestructurado en medición de H_2S



3.6. Simulación

En la investigación científica la observación permite el desarrollo de hipótesis que se verifican con la reproducción de experimentos. Estas relaciones de causa y efecto asociadas a los descubrimientos se pueden representar con expresiones matemáticas que se aproximan al comportamiento del sistema el cual se estudia. Actualmente, con el rápido desarrollo de las computadoras, se han traducido esas expresiones matemáticas en códigos de computadora que permiten replicar la manera de trabajar del sistema a través del tiempo. A este proceso se le llama simulación.

Las herramientas de simulación son necesarias para el trabajo de investigación y desarrollo tecnológico, además que ofrece beneficios tanto en costos como tiempo en laboratorios. En esta etapa se empleará el software SILVACO TCAD, en cooperación con el CINVESTA-IPN Zacatenco y la Universidad Rovira I Virgili, España. SILVACO es un software especializado que utiliza códigos SPICE, útil en el desarrollo y simulación de dispositivos electrónicos. Complementariamente, para el modelado de las mediciones teóricas y experimentales, se usarán los softwares Python, AFORS-HET, Origin y Matlab.

3.6.1. SILVACO TCAD

ATLAS es un simulador de dispositivos bidimensionales y tridimensionales basado en la física de semiconductores. Predice el comportamiento eléctrico de estructuras semiconductoras específicas y proporciona información sobre los mecanismos físicos internos asociados con el funcionamiento de los dispositivos al resolver la ecuación de Poisson, aunque es posible utilizar otros modelos. ATLAS se puede utilizar de forma independiente o como una herramienta central en el entorno de simulación Virtual Wafer Fab (VWF) de SILVACO.

ATLAS se usa junto con las herramientas interactivas VWF. Estos incluyen DECKBUILD, TONYPLOT, DEVEDIT, MASKVIEWS y OPTIMIZER. DECKBUILD proporciona un entorno de tiempo de ejecución interactivo. TONYPLOT proporciona capacidades de visualización científica de datos obtenidos y estructuras diseñadas. DEVEDIT es una herramienta interactiva para la especificación y el refinamiento de estructuras y mallado, y MASKVIEWS es un editor de diseño IC. El OPTIMIZER admite la optimización de caja

negra en múltiples simuladores. ATHENA predice las estructuras físicas que resultan de los pasos de procesamiento. Las estructuras físicas resultantes son utilizadas como entrada por ATLAS, que luego predice las características eléctricas asociadas con condiciones de polarización específicas. La combinación de ATHENA y ATLAS permite determinar el impacto de los parámetros del proceso de fabricación y las características de un dispositivo. VWF hace que sea conveniente realizar experimentación basada en simulación altamente automatizada. El VWF se utiliza de manera que se asemeja mucho a los procedimientos de investigación y desarrollo experimentales que utilizan lotes divididos. Por lo tanto, vincula la simulación muy estrechamente con el desarrollo de tecnología, lo que se traduce en beneficios significativamente mayores del uso de la simulación.

Las curvas características predichas por ATLAS pueden ser utilizadas para el desarrollo e investigación en Tecnología electrónica [64].

3.6.2. SimaPro

El Análisis del Ciclo de Vida (ACV) es una herramienta que cuantifica los impactos ambientales de manera parcial o completa el ciclo de vida de los productos. El ciclo de vida de un producto se encuentra conectado a una gran cantidad de emisión de sustancias y extracción de recursos, que pueden variar ampliamente en su relevancia ambiental. La Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (EICA) proporciona información adicional para ayudar a evaluar los resultados del inventario de ciclo de vida del producto a fin de comprender su importancia ambiental al traducir estas emisiones y extracciones de recursos en un número de puntajes de impacto ambiental.

En una EICV existen categorías de impacto e indicadores de categoría que son seleccionadas para mostrar las áreas ambientales relacionadas con el entorno del producto. Los modelos son básicamente ecuaciones que vinculan los resultados obtenidos en los inventarios con los indicadores de categoría a través de factores de caracterización. Los factores de caracterización indican el impacto ambiental por unidad de factor de estrés, e.g. tasa de extracción de un recurso i en $kg/año$.

SimaPro es un software de paga, enfocado en el ACV, que cuenta con una amplia información de materiales, procesos y desechos. Es una opción para la recolección, análisis

y monitoreo de los datos en el desempeño de sustentabilidad de productos y servicios.

Capítulo 4

Síntesis

El ZnO es conocido por tener una amplia variedad de morfologías, la mayoría es posible de obtenerse por más de un método [38, 40, 41, 42, 43]. En el presente trabajo se hace particular enfoque en la síntesis de nano pilares, que se mencionaran como nanopilares, y en las modificaciones en los procesos tecnológicos para la obtención de diferentes dimensiones, relaciones de aspecto y calidad superficial de las nanoestructuras.

4.1. Nanopilares

4.1.1. Capa semilla

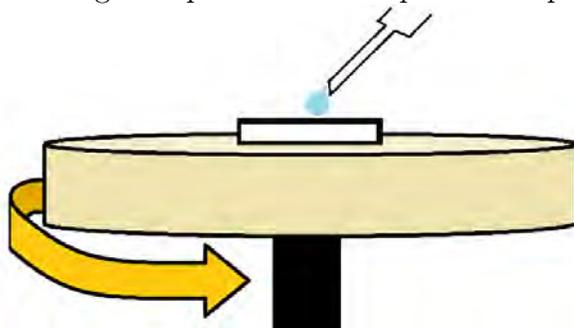
Una capa semilla, también conocida como *seed layer* (por su nombre en inglés), es un revestimiento de un material, en este caso específico de ZnO, el cual es puesto sobre sustratos sólidos para ser posteriormente secado o sometido a un proceso de cristalización utilizando aumento de temperatura. La función principal de la capa semilla es proveer sitios de nucleación dando lugar a un crecimiento denso y alineado de nanoestructuras de ZnO [65]. El uso de este tipo de cubierta promueve la nucleación heterogénea sobre la nucleación homogénea. La nucleación homogénea en solución generalmente no ocurre incluso si es que el sistema está más allá de la concentración de saturación en cierto grado. Esta resistencia a la nucleación homogénea se tiene asociada con la energía superficial para la formación de un núcleo, por lo que la nucleación heterogénea sobre una superficie

ocurre más fácilmente en comparación con la nucleación homogénea. A pesar de lo anterior, el proceso es difícil de controlar debido a la naturaleza aleatoria y compleja del sitio de nucleación que se forma en una superficie. Por lo tanto, en busca de favorecer la nucleación heterogénea, el recubrimiento previo de los sustratos con capas del mismo material que los nanocristales que se cultivan (capas semilla) es una forma efectiva de controlar la orientación de los cristales depositados. Sustratos de vidrio que cuentan con una capa de óxido de indio-estaño (ITO) son limpiados en baño ultrasónico en proceso de tres etapas, la primera son 15 minutos en agua destilada, seguido de 10 minutos en acetona y por último 15 minutos en isopropanol. Entre cada paso los sustratos son secados con aire comprimido. El último lavado con isopropanol asegura sustratos libres de residuos. Para la preparación de la solución de la capa semilla se pesan 0.265 g de acetato de zinc di hidratado (Sigma Aldrich) y se mezclan con 2 ml de etanol (99%, Meyer) en agitación rápida. Para una mayor solubilidad del acetato de zinc se colocan aproximadamente 7 gotas pequeñas de dietanolamina ($C_4H_{11}NO_2$, Merck) con una jeringa de 5 ml durante la agitación. La adición de las gotas de dietanolamina se termina cuando se logra ver una solución traslúcida. La solución de la capa semilla es depositada en sustratos limpios utilizando spin-coating. La técnica de spin-coating permite la deposición de películas delgadas donde el grosor es controlado mediante las revoluciones por minuto (r.p.m.). Las muestras tuvieron una aplicación de 6000 rpm por 40 segundos. Después del spin-coating donde los sustratos se recubren uniformemente con una capa delgada, se introducen a un horno donde son cocidos a 500 °C durante dos horas, con una rampa de temperatura de 30 minutos. El tratamiento térmico de la solución de acetato de zinc se utiliza para crear una capa cristalina de ZnO que proporciona centros de nucleación que promueven una nucleación heterogénea y un mayor alineamiento de los nano pilares.

4.1.2. Crecimiento hidrotermal

El crecimiento hidrotermal es una síntesis en solución, por lo que es un proceso que se lleva a cabo en líquido. Este proceso tiene una alta popularidad debido a su baja dificultad, costo, rango de temperatura (debido a que la síntesis es llevada en solución acuosa las temperaturas no exceden el punto de ebullición del agua), y fácil manejo de

Figura 4.1: Imagen esquemática de depositación por spin-coating



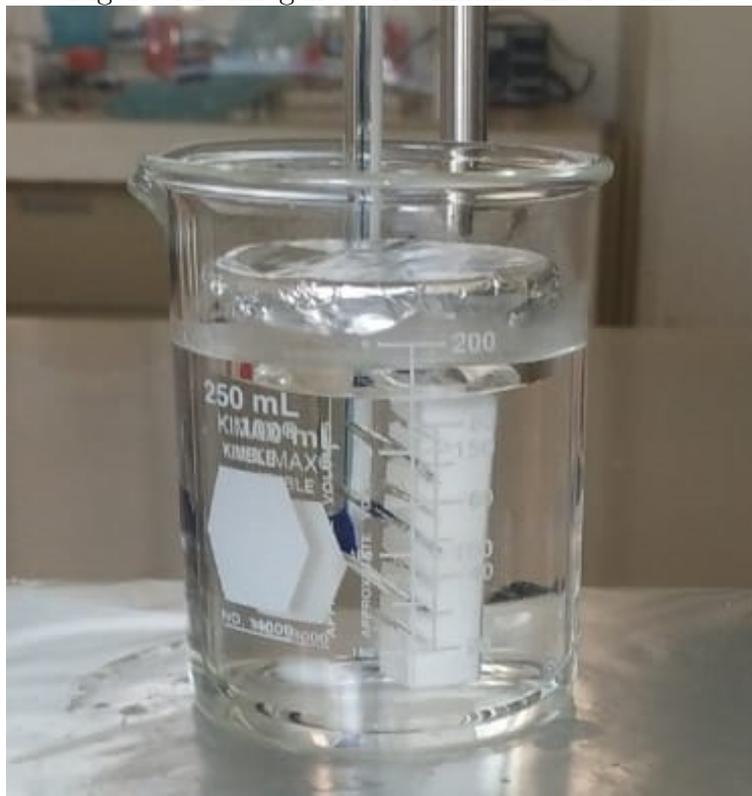
condiciones de crecimiento [10, 66, 65]. La configuración del equipo y materiales utilizados en el proceso consiste en una parrilla con un vaso de precipitado de 100 ml con la solución de la fuente de iones de Zn^{2+} y el precursor dentro de otro vaso de 250 ml. El volumen entre ambos vasos se encuentra lleno de agua. Los sustratos se encuentran introducidos en la solución con la capa depositada hacia abajo (protección ante nucleación homogénea) con ayuda de un soporte y el vaso con la solución se encuentra tapado con papel aluminio como se muestra en la Figura 4.2.

Crecimiento con urea

La urea es un compuesto nitrogenado que contiene un grupo carbonilo unido a dos grupos amina con actividad diurética osmótica. En organismos vivos, la urea se forma en el hígado a través del ciclo de la urea a partir del amoníaco y es el producto final del metabolismo de las proteínas. La urea es comúnmente utilizada como fertilizante. Se aplica al suelo y provee nitrógeno a la planta. Un compuesto ampliamente utilizado para la formación de nanopilares de ZnO es la Hexametilentetramina (HMTA). HMTA es un compuesto orgánico heterocíclico no iónico con la fórmula química $(CH_2)_6N_4$ el cual se descompone con el calor produciendo seis moléculas de formaldehído ($HCHO$) y cuatro moléculas de amoníaco (NH_3). Una molécula de amoníaco reacciona con el agua liberando un ion OH^- el cual conduce a la cristalización del ZnO [67, 68].

A continuación el estado del arte en la síntesis en el crecimiento de nanoestructuras de ZnO con urea. En 2002 Music´ et al [11] realizó un proceso usando etanol acetato de zinc

Figura 4.2: Imagen de crecimiento hidrottermal



y urea, encontrando nanoestructuras parecidas a escamas. Usaron temperaturas entre los 95 °C por 6 hrs y 165 °C por 2 hrs. En 2004 Zou G. et al [12] utilizando $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$ y $(NH_2)_2CO$. Un método usando solo el acetato de zinc, el segundo agregando Urea y el tercero como el segundo y agregando $ZnCl_2$. La solución acuosa se añadió a un autoclave revestido de teflón, luego se selló y se calentó a 150 °C durante 24 h. Después de eso, deja que se enfríe a temperatura ambiente. El precipitado blanco se filtró y se lavó varias veces con agua destilada y alcohol de absolución. Después de secar a 60 °C durante 4 h, los precursores preparados se recocieron a 550 °C durante 4 h bajo presión ambiental. Los resultados muestran que la elección de materiales de partida (precursores) apropiados modifican las morfologías en la síntesis de nanomateriales. En el mismo año Wang, J. et al [69] utilizando 0,89 g de $Zn(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ y 0,54 g de urea, disueltos en una mezcla de disolventes que contenía 20 ml de alcohol y 80 ml de agua desionizada, el pH fue de 2,0 a 3,0 con una solución acuosa diluida de HNO_3 . Después de 8 h de reflujo, se obtuvo un precipitado blanco, se filtró, se lavó con agua desionizada y etanol varias veces y se secó al aire, se obtuvo un polvo blanco, mostrando nanopilares de 30–40 nm

Muestra	Concentración (M/L)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	NZ=0.05 U=0.1	300	75-80
2	NZ=0.05 U=0.2	240	75-80
3	NZ=0.025 U=0.05	300	75-80
4	NZ=0.025 U=0.05	300	75-80
5	NZ=0.025 U=0.1	180	75-80
6	NZ=0.025 U=0.2	100	75-80
7	NZ=0.025 U=0.1	120	75-80
8	NZ=0.025 U=0.1	210	75-80
9	NZ=0.025 U=0.05	120	75-80
10	NZ=0.05 U=0.1	60	75-80
11	NZ=0.05 U=0.1	120	75-80
12	NZ=0.25 U=0.5	120	75-80

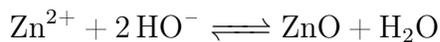
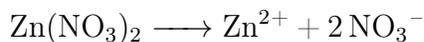
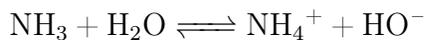
Cuadro 4.1: Datos sobre muestras realizadas con Nitrato de Zinc y Urea.

en diámetro y una longitud de 500–700 nm. Este proceso es muy útil para células solares híbridas de heterounión. En 2006 Wu, L. et al [13] disolvieron 5 mmol de $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ y 0.1 mol de $CO(NH)_2$ en agua destilada a temperatura ambiente, la solución mixta se transfirió a un autoclave, se calentó en un horno electrónico a temperaturas de 100 °C durante 6 h , el producto se centrifugó, se lavó con agua destilada y etanol y se secó. Los polvos de ZnO blanco se obtuvieron por calcinación en un horno de mufla a 400 °C durante 2 h. En el mismo periodo Kakiuchi, K. et al [14] realizaron un experimento utilizando diferentes fuentes de zinc (acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), cloruro de zinc ($ZnCl_2$), nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y sulfato de zinc heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) y se mantuvieron inmóviles a 80 °C durante típicamente 3–24 h en un horno a temperatura constante, 3 h y 24 h de inmersión.

En 2011, Chia-Yu, L. et al [70] siguiendo el proceso de Kakiuchi, crearon una celda solar sensibilizada con colorante con un fotoánodo basado en nanoláminas de ZnO. Se obtuvo una película de hidróxido de zinc carbonato (LHZC) en capas sobre un sustrato de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) a través de un método de deposición química; este LHZC se convirtió luego en nanoláminas de ZnO (ZnO-NS), alcanzando una eficiencia del 6,06 % con una iluminación de 100 mW cm². Actualmente el uso de Urea en la síntesis de nanoestructuras de ZnO se encuentra fundamentalmente enfocado en la síntesis de nanopartículas de ZnO[71].

Crecimiento con HMTA

Un compuesto ampliamente utilizado para la formación de nanopilares de ZnO es la Hexametilentetramina (HMTA). HMTA es un compuesto orgánico heterocíclico no iónico con la fórmula química $(CH_2)_6N_4$ el cual se descompone con el calor produciendo seis moléculas de formaldehído ($HCHO$) y cuatro moléculas de amoníaco (NH_3). Una molécula de amoníaco reacciona con el agua liberando un ion OH^- el cual conduce a la cristalización del ZnO. La hexametilentetramina es una molécula heterocíclica simple con una estructura similar a una caja que, debido a su bajo costo, alta solubilidad en agua y disolventes orgánicos polares se encuentre en un gran número de aplicaciones en síntesis orgánica, química médica y de materiales [72]. Un típico proceso de crecimiento de nano pilares utilizando HMTA consiste en la mezcla de nitrato de zinc con hexametilentetramina en agua desionizada, calentando en un rango de temperaturas de 70 °C a 90 °C. Su mecanismo consiste en las siguientes reacciones químicas:



El calor hidroliza gradualmente a la HMTA, dando lugar a NH_3 , y después, el NH_3 reacciona con el agua, produciendo iones hidroxilo. Estos iones serán utilizados por el Zn^{2+} , formados de la solubilidad del nitrato de zinc, llevando a la cristalización del ZnO. La lenta donación de grupos OH^- por la descomposición de la HMTA da lugar a un índice de saturación cercano a cero, lo que promueve una nucleación heterogénea sobre una nucleación homogénea [65, 73, 74]. Por lo que la HMTA da un alto control en el tamaño de los nano pilares.

Capítulo 5

Caracterización

Para conseguir un mejor entendimiento de las propiedades de los nanomateriales deben utilizarse diferentes técnicas de caracterización. En épocas pasadas las propiedades de los materiales eran investigadas mediante inspección visual y aunque hoy en día puede dar un cierto indicador no es del todo precisa. Ahora se utilizan técnicas con una alta resolución para la ciencia de materiales, utilizadas ampliamente para el estudio de la microestructura y morfología del material en estudio.

5.1. Técnicas

5.1.1. SEM

El microscopio de barrido electrónico (SEM por sus siglas en inglés) es un microscopio para visualizar detalles muy pequeños en la superficie de una muestra. Se utiliza en investigaciones en ciencia de materiales, química, física, biología, nanociencia, entre otras, así como en la ingeniería y el campo industrial ya que permite la observación de estructuras tan pequeñas como 1 nm. Su mecanismo se basa en electrones, que son liberados por una fuente de emisión, comúnmente hecha de tungsteno (el tungsteno es normalmente utilizados como fuente de electrones termoiónicos debido a su alto punto de fusión y baja presión en vapor, lo que permite su calentamiento eléctrico para la emisión de electrones), pasando a través de una columna de alto vacío. El haz de electrones es enfocado mediante

lentes electromagnéticos produciendo un fino haz de electrones. Cuando los electrones de alta energía (conocidos como electrones primarios) llegan al sólido interactúan de forma elástica e inelástica. La energía que pierden los electrones primarios en la dispersión inelástica es adquirida por los electrones de los átomos, si esta energía es lo suficientemente alta los electrones escapan del átomo y se moverán libremente a través del sólido (llamados electrones secundarios). Los electrones secundarios escapan de la muestra hacia el vacío cuando son generados de átomos superficiales en la muestra. La señal generada por los electrones secundarios es recopilada por un detector de electrones secundarios.

5.1.2. Rayos X

El descubrimiento de los rayos X en 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen permitió importantes avances en la mayor parte de las ciencias. La investigación en difracción de rayos X en cristales (XRD, por sus siglas en inglés) fue iniciada por Laue, Friedrich y Knipping [75] alrededor del año 1912. El principio de este método se basa en la difracción de rayos X en planos atómicos periódicos y el ángulo o energía liberada que se detecta de la señal difractada. La difracción es un fenómeno que ocurre cuando radiación electromagnética incide sobre cualquier arreglo periódico, donde la distancia entre cada elemento del arreglo es comparable a la longitud de onda de la radiación incidente. Los materiales cristalinos tienen la propiedad de estar formados por un arreglo periódico formado por átomos. Como el tamaño de la longitud de onda en los rayos X es parecida a la distancia interplanar formada por los átomos del material cristalino se pueden observar el efecto de la difracción. Esta es una de las leyes fundamentales en la difracción de rayos X que provee la relación entre la longitud de onda de los rayos X incidentes y el ángulo de incidencia, determinando el patrón de difracción. Como se muestra en la imagen Figura 5.1, los rayos X, reflejados por dos planos sucesivos poseen una diferencia en su distancia recorrida de $2d\sin(\theta)$, donde d y θ representan el espacio interplanar y el ángulo de incidencia respectivamente. Si esta diferencia es igual a un entero de λ (longitud de onda de los rayos X incidentes) entonces una interferencia constructiva dando lugar a una intensidad máxima, cualquier otro caso resulta en una interferencia destructiva, resultando en una intensidad mínima. La condición de máxima interferencia, i.e., $2d\sin(\theta) = n\lambda$ (donde n es un entero) es conocida

como la ley de Bragg (5.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (5.1)$$

Esta es la interpretación geométrica del fenómeno que permite la XRD. Dada en 1913 por W.L. Bragg, detalla las condiciones geométricas para que exista una interferencia constructiva en los rayos X emitidos por la muestra. Esta ecuación es utilizada en la experimentación, donde se mide la intensidad en función del ángulo θ . En la práctica, la intensidad se mide respecto a 2θ , es decir, el ángulo incidente más el ángulo reflejado.

Figura 5.1: Imagen esquemática de rayos X incidiendo en material cristalino de forma constructiva



La XRD es una de las técnicas más comúnmente usadas para observar propiedades estructurales de los materiales relacionadas con el ordenamiento atómico. Básicamente opera con la periodicidad de los átomos y el choque de la radiación electromagnética en la mayor parte de los materiales sólidos: cristalinos, policristalinos y amorfos. El espacio molecular y distancias interatómicas se encuentran en el rango de 0.15-0.4 nm, correspondiente a energías de entre 3-8 keV en el espectro de los rayos X. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) es una técnica para el análisis elemental de materiales. Se basa en la emisión de rayos X provocados por el bombardeo de partículas altamente cargadas (electrones, protones o rayos X). Al impactar en la muestra, específicamente en un electrón de un átomo que compone a esta, adicionándole energía, llevándolo a un nivel de energía más alto, formando un hueco en su lugar. Este electrón excitado regresara a su nivel de energía anterior, por lo que liberara energía en

forma de un rayo X. La energía del rayo X emitido es equivalente a la diferencia de energía que existe entre el alto nivel de energía (de donde el electrón “bajó”) y el nivel de energía basal (nivel de energía inicial del electrón). Esta energía emitida es característica de cada nivel de energía y, por consiguiente, de cada estructura atómica, por lo que el elemento del átomo puede ser identificado por el valor de la energía emitida. Esta técnica permite conocer el porcentaje de cada elemento que existe en la muestra.

5.1.3. Espectroscopía uv-visible

La espectroscopia ultravioleta-visible, también conocida comúnmente como uv-vis, se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La técnica supone que cuando una radiación incide sobre una muestra existe una absorción parcial de radiación, esta radiación a su vez provoca una transición en los niveles energéticos de la sustancia y el resto de la radiación es transmitida. Debido a esto se puede relacionar la cantidad de especie activa que existe en la muestra, ya que la cantidad de energía absorbida de cada sustancia es característico de la misma, dando lugar a un análisis cualitativo de una muestra y la proporcionalidad entre la intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de muestra está dada por la ley de Lambert-Beer Ecuación 5.2 lo que proporciona un análisis cuantitativo.

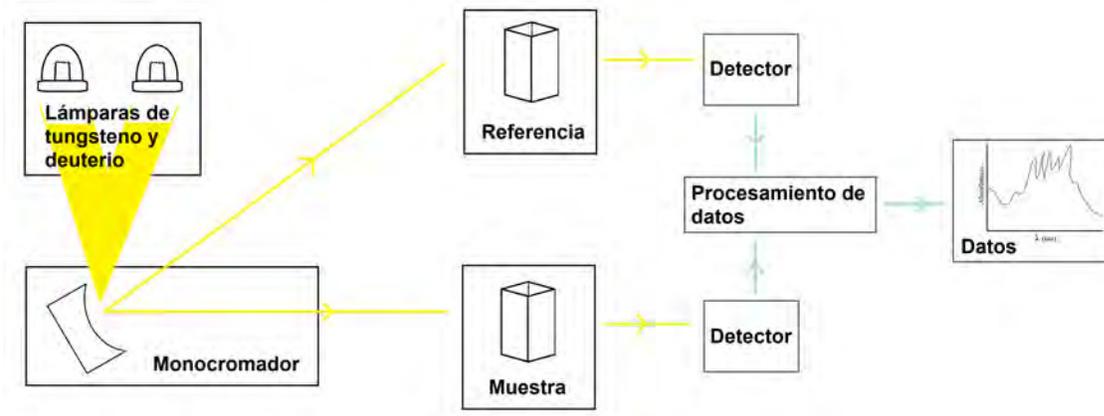
$$I = I_0 e^{-\epsilon c l}, \quad (5.2)$$

Donde I es la luz transmitida, I_0 es un haz de luz monocromática, l la distancia de recorrido del haz sobre un material, ϵ un factor de proporcionalidad (también conocido como absorptividad molar) y c la concentración de sustancia. Donde la Absorbancia (A) se define como:

$$A = \log(I_0/I) \quad (5.3)$$

En la Figura 5.2 podemos

Figura 5.2: Imagen esquemática de dispositivo de medición UV-Vis.



5.2. Caracterización eléctrica

Un dispositivo fotovoltaico convierte la energía de la luz en energía eléctrica, dónde la energía de un fotón está expresada de la forma:

$$E = hv = hc/\lambda \quad (5.4)$$

Dónde E es la energía h es la constante de Planck, V es la frecuencia, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda. El sol emite fotones en un amplio espectro de energía y parte de esta energía es absorbida en la atmósfera por moléculas como O_3 , O_2 , H_2O , CH_4 , CO_2 , NO_x o dispersada debido a partículas de materia de distintos diámetros (PM 10, PM 5 y PM 2.5). Es por estos aspectos que el espectro de luz que llega a la superficie terrestre presenta variantes en cada lugar, además de ser afectado por el clima y la rotación del planeta. Debido a estas diferencias en las condiciones se ha llegado a la concepción de medición en los dispositivos fotovoltaicos utilizando un espectro aproximado conocido como AM 1.5. (Masa de Aire, Air Mass por sus siglas en inglés). Se refiere a la relación de la longitud de la trayectoria de los rayos solares a través de la atmósfera cuando el sol está en un ángulo teta respecto del cénit. El valor de θ es de 48.2° y cuando el sol se encuentra en este ángulo la distancia recorrida a través de la atmósfera aumenta un 150 % respecto a un ángulo de incidencia igual a 0° (cénit). Una descripción más detallada para la simulación del espectro solar puede ser encontrada en varias fuentes literarias [76]. Un

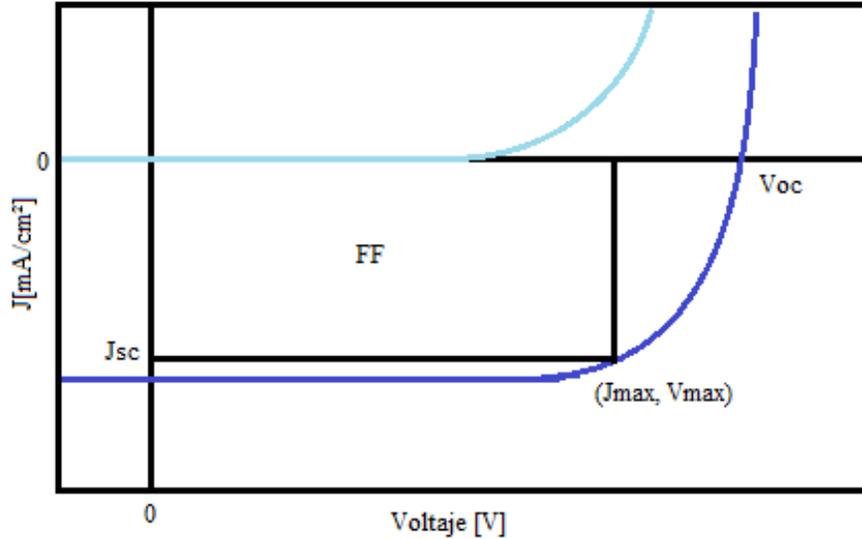
dispositivo fotovoltaico fabricado con un semiconductor tiene un valor específico de banda prohibida (conocido comúnmente por su nombre en inglés *bandgap*) que es la energía mínima que puede absorber el material para promover la migración de un electrón de la banda de valencia hacia banda de conducción. En el caso de semiconductores orgánicos los estados excitados no se encuentran en una banda continua de energía, sino que están ubicados en una o más especies moleculares. Por lo que el *bandgap* en semiconductores orgánicos se refiere energía mínima necesaria para llevar un electrón del orbital molecular ocupado más alto hacia el orbital molecular desocupado más bajo, HOMO y LUMO respectivamente (por sus siglas en inglés). El *bandgap* (E_g) establece el valor máximo de fotocorriente de corto circuito (J_{sc}) y mayor eficiencia de conversión de energía (P_{CE}) que le es posible alcanzar fotovoltaico. El E_g también define el máximo potencial posible al cual se crea fotocorriente. La combinación de estas dos limitantes significa que, en teoría, aproximadamente solo el 33 % [77] de la energía solar total en el espectro solar podría recolectarse y convertirse en electricidad mediante un dispositivo fotovoltaico de unión única, sin embargo celdas solares de múltiples uniones han logrado superar este límite [78, 79, 80]. Consideraciones prácticas como imperfecciones en la unión, área finita, fenómenos de recombinación, reflexión, imperfecciones en el material, entre otros factores terminan por reducir la eficiencia de conversión energética (P_{CE}) significativamente tanto en el laboratorio como en la producción industrial. El P_{CE} se obtiene comúnmente midiendo la densidad de corriente (J) frente al potencial aplicado (V) para un dispositivo fotovoltaico bajo iluminación AM1.5G. La densidad de corriente medida con potencial aplicado cero es la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}). El voltaje aplicado necesario para llevar la corriente un valor de cero es el voltaje de circuito abierto (V_{oc}).

El P_{CE} es determinado al calcular la potencia máxima producida, que se refiere al máximo valor del producto de J y V , que se muestra en Figura 5.3 por (J_{max}, V_{max}) , mediante la ecuación:

$$P_{CE} = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \quad (5.5)$$

En donde P_{in} es la potencia entrante a condiciones estándar 1.5 AM ($100mW/cm^2$) y

Figura 5.3: Imagen de curva característica J-V de un dispositivo fotovoltaico, en oscuridad (índigo) y bajo iluminación (azul).

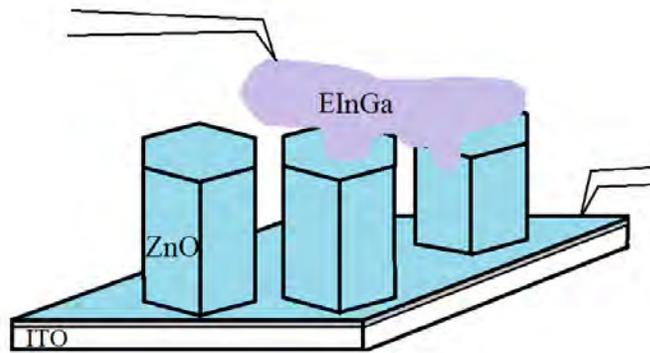


FF se refiere al factor de llenado (FF) el cual es la relación entre el área formada por el producto de la corriente de corto circuito (J_{sc}) y el (V_{oc}) con la potencia máxima ($P_{max} = J_{max} * V_{max}$), es decir:

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (5.6)$$

Por lo tanto, el P_{CE} del dispositivo se puede aumentar incrementando el J_{sc} a través de la captura de más fotones o la reducción de efectos de recombinación. Estas curvas corriente-voltaje (I-V), también llamadas curvas características, de un dispositivo proporcionan información sobre el tipo de contacto y mecanismos de conducción que ocurren en la interfase. En el proceso experimental se toma una muestra, la cual se pone en contacto con un electrodo en un punto donde lo exista crecimiento de ZnO. El segundo electrodo se coloca una capa protectora sobre la zona con crecimiento de nano pilares, esta capa cuenta con una abertura de 4 mm^2 y es justo en este espacio donde se deposita una pequeña gota del metal líquido EInGa el cual también tocara al segundo electrodo cerrando el circuito. En la Figura 5.4 podemos ver una representación de como luce la muestra durante su medición.

Figura 5.4: Imagen esquemática de caracterización eléctrica en sustratos con ZnO nanoestructurado



Capítulo 6

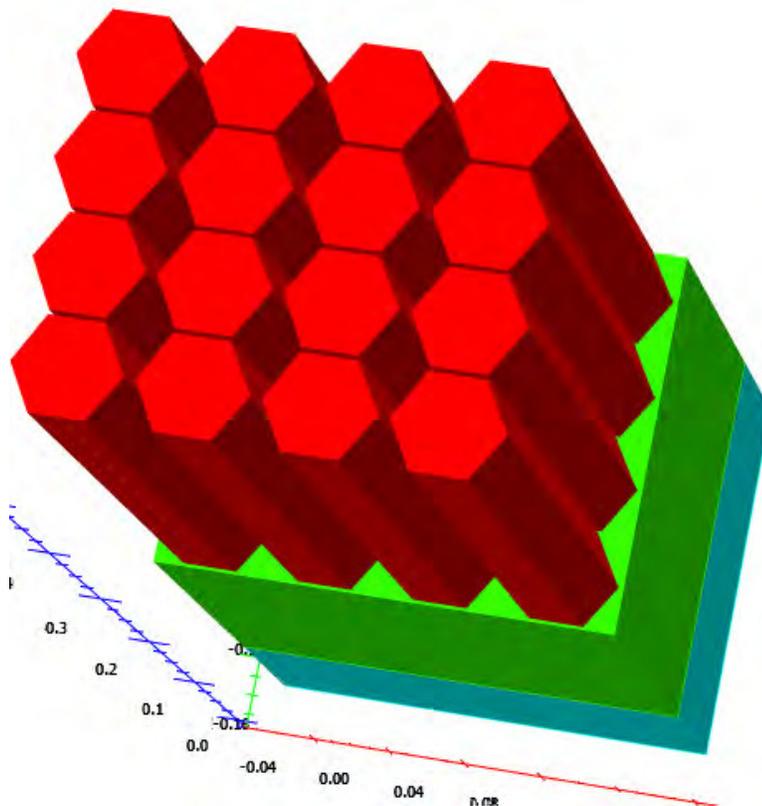
Discusión y Resultados

6.1. Simulaciones

Utilizando el software *SilvacoTCAD* se diseño un arreglo como en el que se muestra en la imagen que intenta acercarse a el diseño del diodo sintetizado. Primeramente se intento correr las simulaciones de curvas corriente contra voltaje (IV) usando ese arreglo pero debido a limitaciones en el hardware del equipo se optó por modificar el arreglo. Al ser simulado un potencial sobre el diodo utilizando los modelos de srh (modelo de recombinación Shockley-Read-Hall), auger (recombinación Auger) y fermi (Portadores de carga Fermi-Dirac) con los cuales fue posible observar un comportamiento de un diodo Schottky, lo que sugirió la posibilidad de trabajar con este arreglo de materiales. Las simulaciones fueron realizadas sobre arreglos de un solo nanopilar con los correspondientes materiales utilizados.

Como se muestra en la Figura 6.2 en la simulación se obtiene el comportamiento de un diodo. Sin embargo, este comportamiento no logro ser obtenido experimentalmente solo cuando se realizó una unión p-n de la capa de nano pilares con P3HT. Ambas curvas tienen un comportamiento similar y el voltaje al cuál rectifican es aproximadamente el mismo.

Figura 6.1: Estructura de arreglo de nano pilares simulada en Silvaco de Diodo formado de ZnO.



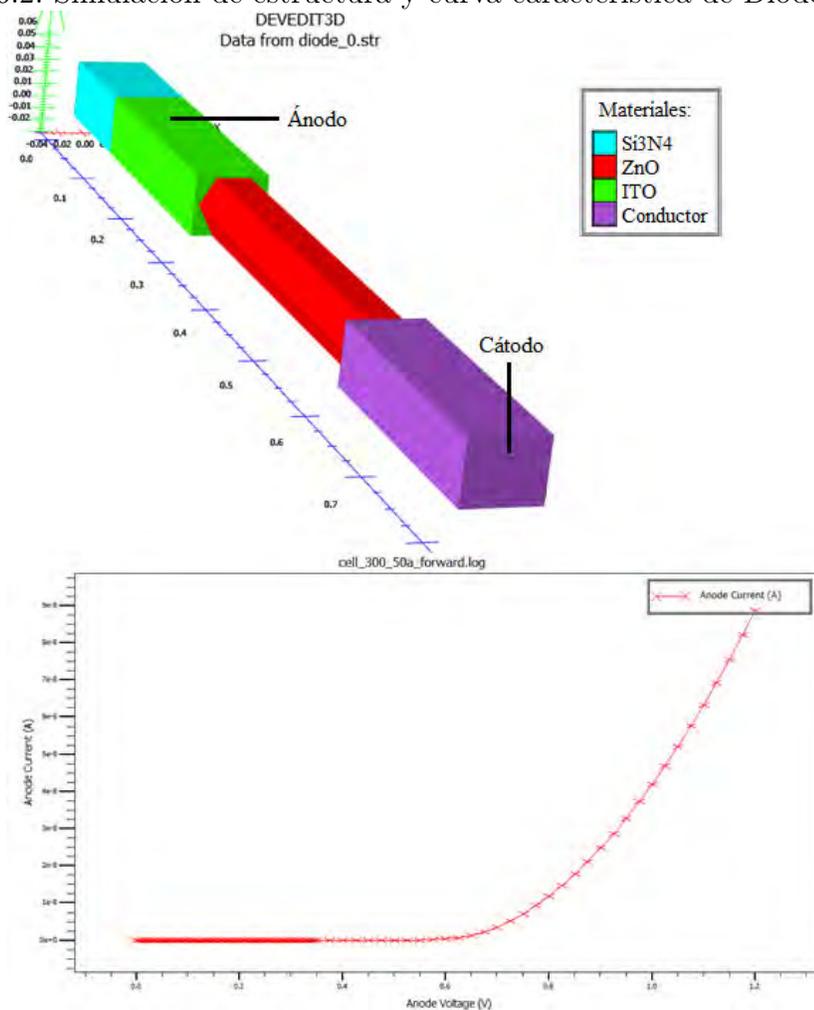
6.2. Síntesis experimental

En primera instancia se buscó el crecimiento de nanoalambres con dimensiones menores a 500 nm utilizando como precursor al Hidróxido de Potasio (KOH) que es una base fuerte. Se propuso que a bajas concentraciones se podría promover longitudes nanométricas de los nanoalambres, con concentraciones de nitrato de zinc hexahidratado (Sigma Aldrich) de 0.025 mol/L y 0.1 mol/L de KOH (Sigma Aldrich). El KOH al estar en solución libera rápidamente iones OH^- y estos a su vez promueven el crecimiento de nanoalambres, como se muestra en la siguiente reacción:



Sin embargo, al ser observadas en un microscopio SEM de emisión termoiónica, se pudo observar que en las muestras había ocurrido un crecimiento de “nano hojas” o “nano crestas” (Figura 6.3) que tienen una apariencia de pequeños e irregulares trozos de una superficie plana con una preferente alineación vertical con dimensiones de entre 600 nm y 1 μm .

Figura 6.2: Simulación de estructura y curva característica de Diodo de ZnO.

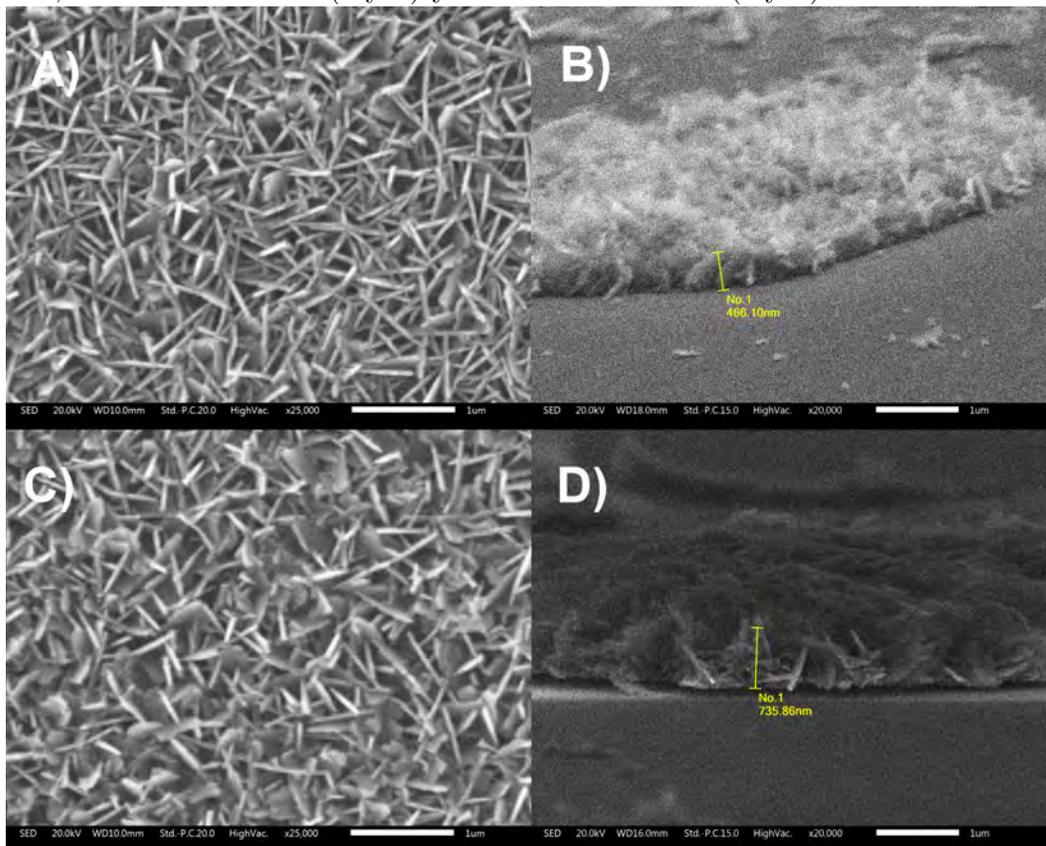


La obtención de este tipo de nanoestructuras muestra la susceptibilidad del crecimiento de nanopilares a diferentes condiciones, ya que en concentraciones de 0.5 mol/L y 4.75 mol/L de nitrato de zinc hexahidratado y KOH respectivamente, se obtienen nanopilares bien alineados de entre 1.5 y 3 μm .

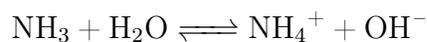
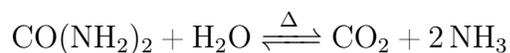
A pesar de que hubo un cambio en la concentración de KOH de 0.1 M a 4.75 M (casi 50 veces), el nivel de pH solo difiere de 13 a 14.67 respectivamente. Al ser observadas bajo microscopio SEM es notable que la composición de nano hojas [81, 82] se mantiene a distintas temperaturas y tiempos de crecimiento. Se requiere mayor investigación al respecto.

Se optó por un cambio en el compuesto precursor en el crecimiento de los nanopilares.

Figura 6.3: Micrografías SEM perpendiculares y horizontales de muestras de ZnO crecidas con KOH, 5 minutos a 60 °C (a y b) y 40 minutos a 80 °C (c y d)



El compuesto mayormente utilizado y citado en el crecimiento de nanopilares menores a 1 μm corresponde a la Hexametilentetramina, sin embargo, su adquisición planteaba problemas de logística lo que condujo a utilizar una alternativa por lo que se adquirió Urea. Utilizando urea como precursor se desarrolló un proceso innovador. Se propone el uso de Urea, sustituyendo la HMTA, ya que en su mecanismo de descomposición por calor en disolución libera NH_3 . El mecanismo de reacción propuesto con el cual actúa la Urea con el nitrato de zinc es el que se muestra a continuación:



En la primera reacción tenemos al Zn que es un metal y al N y O que no son metales. Debido a que tenemos un metal junto a no metales y existen una relativa alta diferencia de

electronegatividad entre los elementos, sabemos que se trata de un compuesto iónico. El Zn es un metal de transición, pero representa una excepción porque es uno de los metales de transición que tiene una sola carga y la carga del Zn es 2^+ . El NO_3 es un ion nitrato que tiene una carga negativa, por lo que el nitrato de zinc es un compuesto neutro con un enlace iónico. El nitrato de zinc es un sólido, y al ser disuelto en agua líquida se disocia en los iones Zn^{2+} y NO_3^- . En un caso ideal, la segunda reacción representa la descomposición completa de la urea. Esta reacción en realidad consiste en dos reacciones en las que la urea disuelta es calentada y forma NH_3 y ácido isocianato ($HNCO$), seguido de su hidrólisis a NH_3 y CO_2 [83]. Posteriormente el amoníaco reacciona con el agua formando iones amonio (NH_4^+) y OH^- . Finalmente, estos OH^- permiten el crecimiento de nanopilares de ZnO.

Como se puede observar en el mecanismo, una molécula de urea da lugar a la formación de solo dos moléculas de NH_3 , el cual posteriormente actuara en el crecimiento de los nanopilares. Al compararlo con el mecanismo de la HMTA, donde cuatro moléculas de NH_3 son liberadas vemos la razón para duplicar las concentraciones de urea al compararlas con procesos reportados en la literatura que utilizan HMTA. Sin embargo, deben ser tomados en cuenta muchos otros factores, por lo que se hizo un determinado número de variaciones en las concentraciones, la temperatura y el tiempo de reacción. Utilizando Urea como precursor dos concentraciones dieron resultados de interés.

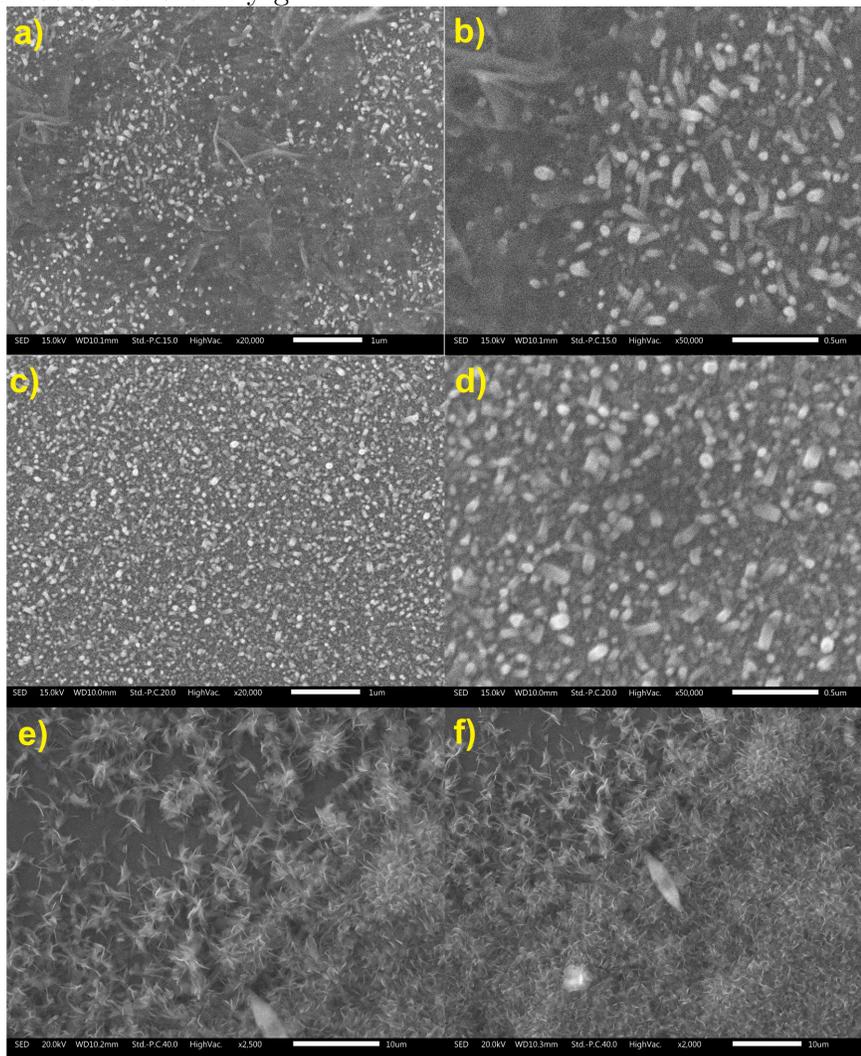
Muestra	Nitrato de Zinc	Urea
10	NZ=0.05 M/L	U=0.1 M/L
11	NZ=0.05 M/L	U=0.1 M/L
12	NZ=0.25 M/L	U=0.5 M/L

Cuadro 6.1: Muestras realizadas con Urea y Nitrato de Zinc que fueron observadas en SEM.

En la Figura 6.4 se muestran imágenes SEM obtenidas de distintos tiempos de reacción de procesos realizados con las concentraciones anteriormente mencionados de crecimiento de nanoestructuras de ZnO utilizando Urea. Como es posible observar en la Figura 6.4 en la muestra 12 (*e* y *f*) no hay nano pilares observables, en su lugar existen unas estructuras que son un tipo de nano láminas y tienen un grosor notablemente delgado. En los otros casos (*a* – *d*) es notorio el hecho de la formación de pequeños pilares, en donde su longitud oscila entre 100 y 160 nm, y un diámetro de aproximadamente 50 nm.

Cabe recalcar su baja densidad y poco alineamiento con la capa semilla. En intento de mejorar estas dos características se cambiaron las condiciones en la formación de la capa semilla. Las revoluciones por minuto (rpm) a las cuales era depositada la capa semilla fueron reducidas, fueron realizadas 4 pruebas a diferentes rpm, en donde las capas con una deposición de 6000 rpm dieron los resultados más prometedores.

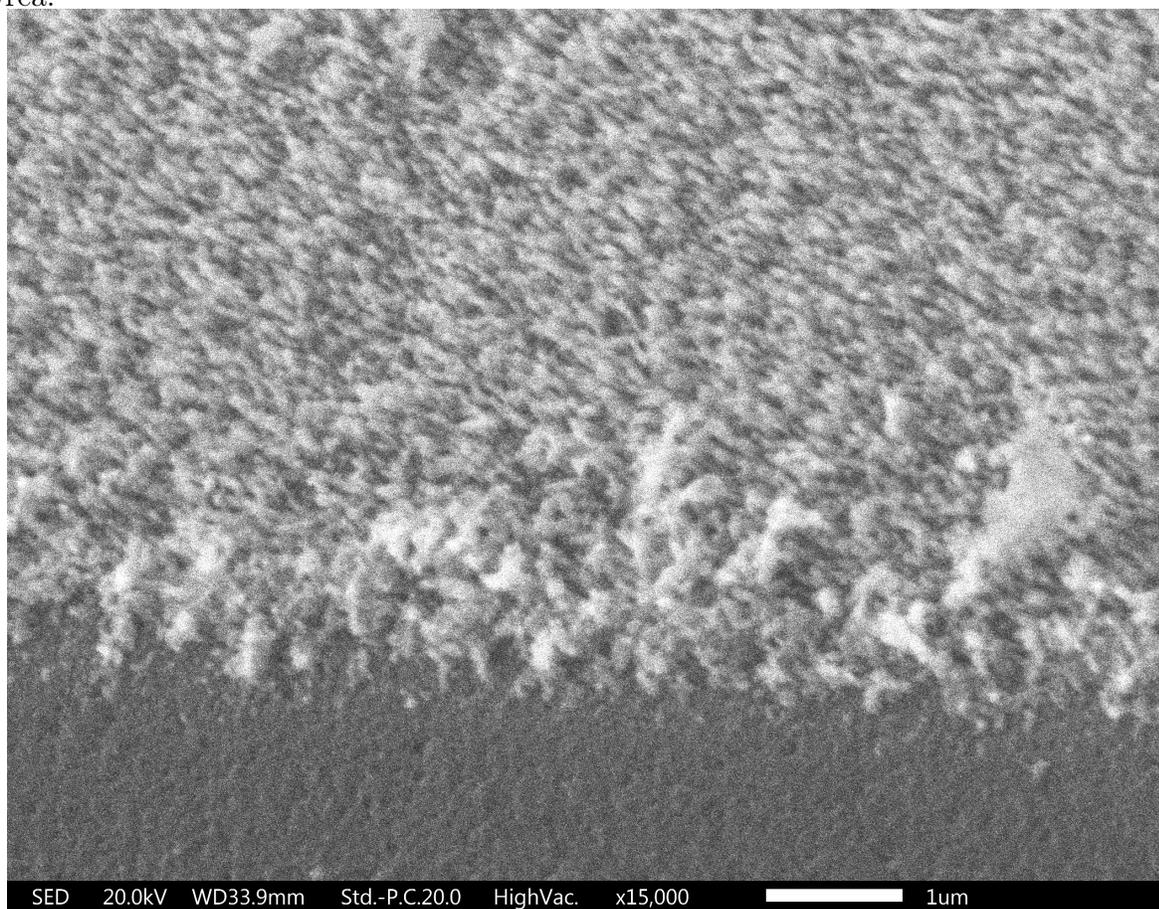
Figura 6.4: Imágenes de muestras de Tabla 6.1, donde a-b y c-d corresponden a las concentraciones de las muestras 10 y 11 con 60 y 120 minutos de crecimiento respectivamente. La muestra 12 se observa en f y g.



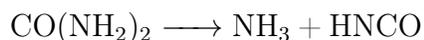
El proceso de crecimiento con urea presento ciertos retos los cuales motivaron la optimización de este. En la hidrólisis de la Urea se libera CO_2 en forma de gas, este se logra observar porque el vaso de precipitado se forman burbujas, teóricamente estas burbujas

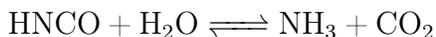
no representan un problema, sin embargo, al estar en contacto con los sustratos muchas de ellas se adhieren a las superficies de estos inhibiendo la deposición de moléculas dando lugar a un crecimiento irregular en área de la muestra. Para contrarrestar este efecto se calienta previamente la solución de Urea, llevándola a 80 °C por un minuto para después ser dejada enfriar a temperatura ambiente. Los resultados de este paso mostraron una mayor densidad de nanopilares de ZnO así como la reducción en la cantidad de burbujas en el proceso. Como es posible observar en la Figura 6.5 donde se muestran nano pilares alineados y con mayor densidad en comparación con muestras anteriores.

Figura 6.5: Imagen SEM de resultados obtenidos con proceso con previo calentamiento de Urea.



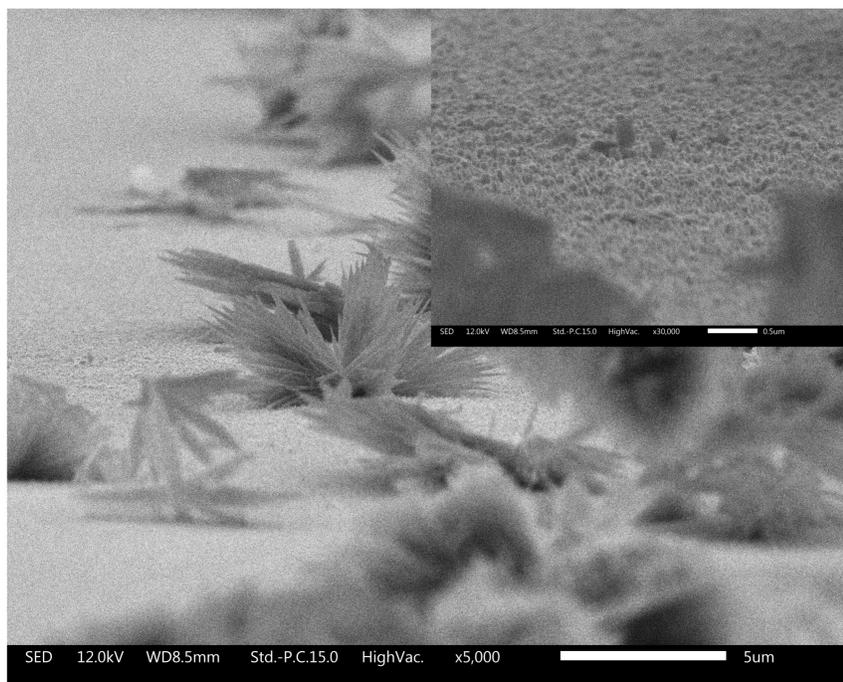
Una explicación sobre el mejoramiento en este proceso surge al investigar acerca del mecanismo de descomposición de la Urea. En un caso ideal, la descomposición de Urea por calor es representada por las siguientes reacciones:





Este conjunto de reacciones representa la descomposición completa de la urea [83]. La urea inyectada es termolizada a amoníaco y ácido isocianico (HNCO), seguido de su hidrólisis a amoníaco y CO₂. La primera reacción es endotérmica (185.5 kJ) en condiciones estándar (298 K, 1 bar) y la segunda reacción libera energía (-95.9 kJ). Sin embargo para que ocurra de esta forma la urea tiene que calentarse muy rápido, si se calienta muy lentamente se forman otros compuestos como biuret, triuret e isocianato de amonio [84, 85]. La formación de estos compuestos en nuestro proceso podría ser potenciales sitios de nucleación que responderían por la formación de numerosos cúmulos observados en la Figura 6.6

Figura 6.6: Imágenes en SEM de muestras con Urea. Se observa la formación de nano pilares de longitudes cortas al igual que una basta formación de nano estructuras de ZnO de varios micrómetros.



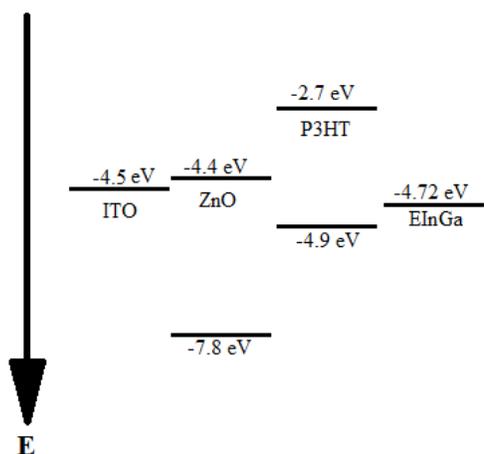
Al realizarse crecimientos de nano pilares de ZnO con HMTA es posible comparar y resaltar las diferencias notables de ambos procesos. En el crecimiento con Urea existe una mayor nucleación homogénea que es posible observar en las imágenes Figura 6.5 y 6.6

como estas estructuras parecidas a arbustos o magueyes de varios micrómetros de longitud. Ambos procesos tienen una densidad similar, esto concuerda con la literatura, ya que la densidad de un arreglo nano estructurado de ZnO está relacionado directamente con la capa semilla [65].

Las muestras obtenidas mediante los dos procesos hidrotérmicos de crecimiento con Urea y HMTA fueron estudiadas con un Microscopio Electrónico de Barrido modelo JEOL JSM-IT300 para obtener una visualización morfológica de las nano estructuras sintetizadas.

Los procesos con ciertas concentraciones utilizando urea generaron el crecimiento de nanoalambres de bajas dimensiones (<300 nm) con un alto grado de alineación.

Figura 6.7: Diagrama de energía de muestra de nano pilares funcionalizado con P3HT.



La función de trabajo del ITO se encuentra en la literatura en un rango de 4.4–4.5 eV [86], sin embargo diversos factores como contaminantes con carbono, razón entre el O y el In y razón del In/Sb pueden incrementar o disminuir considerablemente su función de trabajo [87, 88].

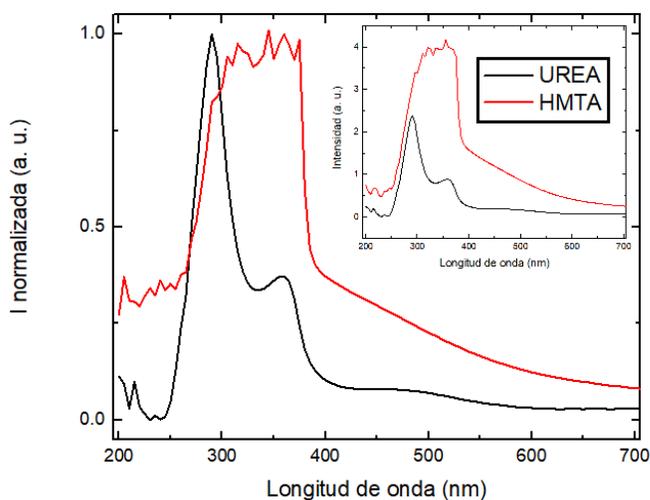
6.3. Caracterización

Los análisis UV-Vis fueron realizados en un Espectrofotómetro de UV Vis Thermo Scientific GENESYS 10S.

En la Figura 6.8 se pueden ver los espectros de absorción de capas de nano pilares de ZnO y del substrato con de ITO. Las capas de nanoalambres presentan una notable

diferencia en el máximo de absorción, en donde en las muestras sintetizadas con Urea tienen un máximo en intensidad que se encuentra en 290 nm mientras que en las muestras con HMTA la mayor intensidad obtenida se ubica a 345 nm. Esta diferencia en los espectros de absorción son debido a la reducción en el tamaño de los nano pilares, ya que una disminución significativa en el tamaño (en el caso de los semiconductores) deriva en un aumento del Band Gap [89, 90].

Figura 6.8: Espectros de absorción UV-Vis de muestras sintetizadas con Urea y HMTA (habitual y normalizado).



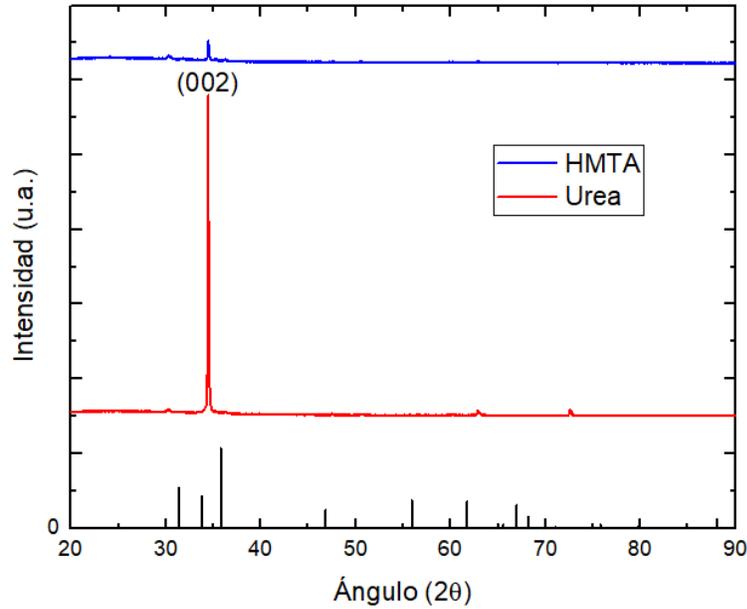
La diferencia entre cantidad de absorbancia entre las muestras puede ser debido a la diferencia de longitud de los nano pilares, en donde existe una mayor captura en muestras sintetizadas con HMTA en contraste con muestras con Urea.

Para calcular el band gap, el coeficiente de absorción (α) se utilizó para estimar el band gap óptico utilizando el método Tauc [91, 92], con un valor del coeficiente γ de 2 (transiciones directas). Las gráficas Tauc Apéndice A mostraron los valores aproximados del band gap que surgen de la extrapolación de una línea recta con el eje horizontal dando lugar a un valor de 3.95 eV en el caso de síntesis con Urea y 3.24 eV para las capas crecidas con HMTA.

Espectros de difracción de rayos X (DRX). Los patrones DRX típicos en nano pilares de ZnO se muestran en la Figura 6.9. Se puede ver que los picos de difracción mayormente concuerdan con el patrón de difracción estándar de ZnO de fase hexagonal indicando una

estructura wurtzita con alta cristalinidad. En comparación con el patrón DRX estándar, es notoria una intensidad mucho mayor en el pico de difracción 002 para ambas muestras indicando que los nano pilares de ZnO cuentan con una preferente orientación perpendicular al sustrato.

Figura 6.9: Espectro de difracción de rayos X de muestras de Urea y HMTA medido con un D2 Phaser de la marca Bruker.



Una gran difracción en el pico 002 muestra una excelente alineación en el eje c [65] y cabe recalcar la significativa diferencia en la intensidad del pico 002 de la muestra Urea respecto a la HMTA. Se deduce que al ser más cortos, los nano pilares de ZnO en la muestra Urea tienen un mayor alineamiento respecto a la muestra HMTA.

6.4. Caracterización eléctrica

Las curvas características de las muestras se hicieron con un equipo 2400 Source Measure Unit SMU KEITHLEY.

Al ser medidas las curvas características de las muestras simuladas se encontró que mostraban un comportamiento cuasi-ohmico. Este tipo de comportamiento estuvo presente tanto en muestras que fueron crecidas con urea como muestras que utilizaron HMTA como precursor. En el laboratorio LAIDEA se tiene registro de que nano alambres crecidos con

hidróxido de potasio tampoco muestran el comportamiento Shottky esperado teóricamente, por lo que conduce a deducir que no existe un contacto Shottky entre el semiconductor y el metal. Mientras que la función de trabajo del EInGa es más estable, la función de trabajo de ITO se ve afectada por diversos factores, Sugiyama et al. [citesugiyama2000](#) sugieren que son los contaminantes con carbono, la relación O/In y la relación In/Sn los principales parámetros involucrados, siendo el primero de estos el cual estaría actuando en la disminución de la función de trabajo del ITO en la síntesis de nano pilares de ZnO, ya que un aspecto a recalcar en el proceso de limpieza de sustratos es el secado de los mismos con aire comprimido. Dicho aire se encuentra con una concentración de CO_2 prácticamente igual a la del aire circundante, por lo cual las impurezas con carbono logran contaminar los sustratos y por consiguiente disminuir la función de trabajo del ITO. Al no haber una diferencia de potencial positiva del ITO respecto al ZnO resulta en una unión óhmica, lo que puede observarse en la Figura 6.10 donde se obtiene un comportamiento cuasi óhmico tanto para muestras con el proceso de HMTA y el proceso con Urea. Por lo discutido anteriormente no se obtuvieron resultados notorios al intentar crear un diodo formado solo por la unión de los nano pilares de ZnO con un metal. Incluso al utilizarse HMTA como precursor, obteniendo una capa más densa, la caracterización eléctrica dio resultados poco alentadores en donde no fue observable rectificación alguna.

Una forma de mejorar la limpieza de los sustratos sería con la utilización de nitrógeno (N_2) para el secado de los sustratos, evitando así la contaminación con compuestos con carbono. En la Figura 6.11 vemos el comportamiento de un diodo el cuál se logró al ser fabricada una unión p-n con P3HT y los nano pilares sintetizados con Urea.

6.5. ACV

El análisis de ciclo de vida compara los distintos procesos en LAIDEA para la elaboración de nano pilares de ZnO nos permite la identificación de los principales impactos ambientales (residuos, emisiones a la atmósfera, consumo de materiales y de energía) teniendo en cuenta una etapa del ciclo de vida, es decir, un ACV de puerta a puerta. Cuando son identificados los principales impactos a lo largo del ciclo de vida, es posible realizar

Figura 6.10: Curvas características de J-V de muestras de nano pilares crecidos con Urea y HMTA.

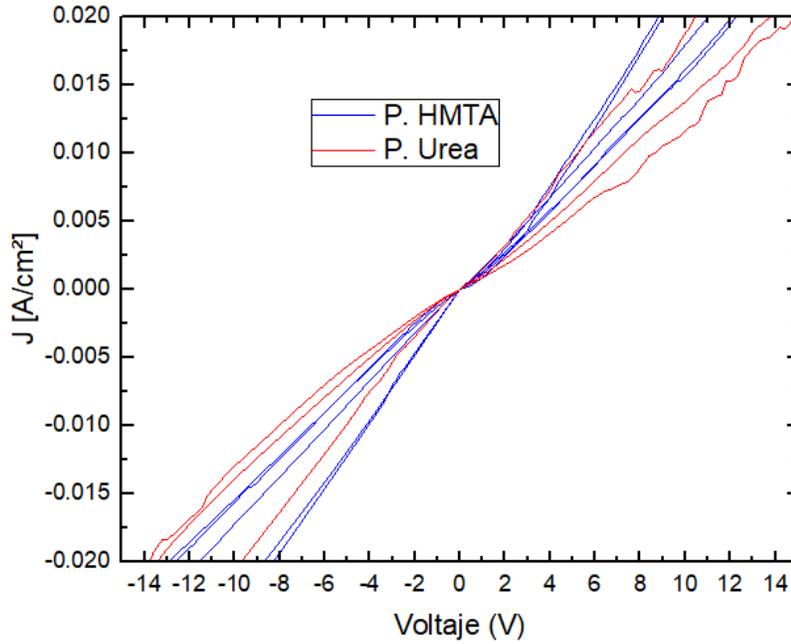
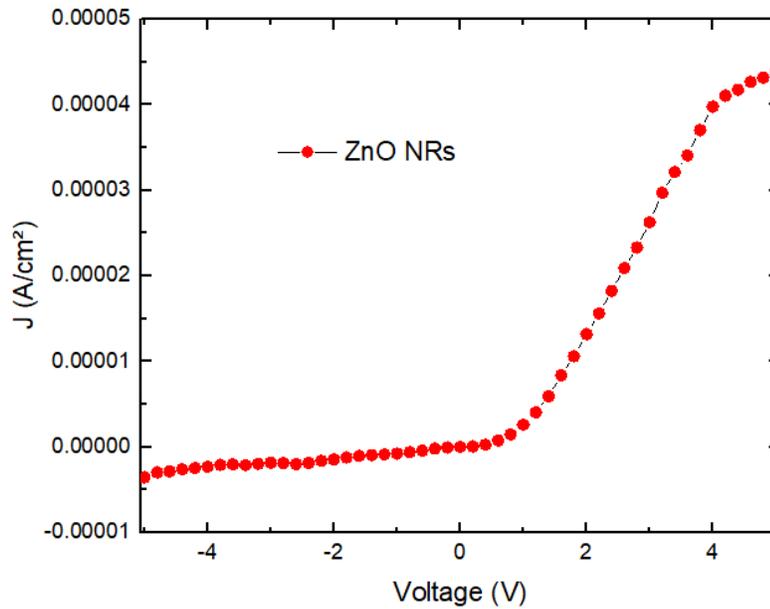
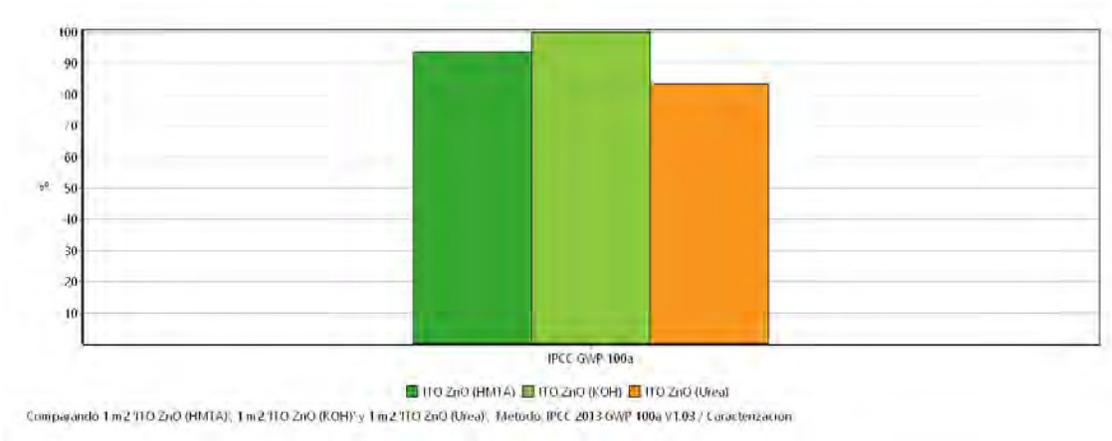


Figura 6.11: Curvas características de J-V de muestra de nano pilares con P3HT.



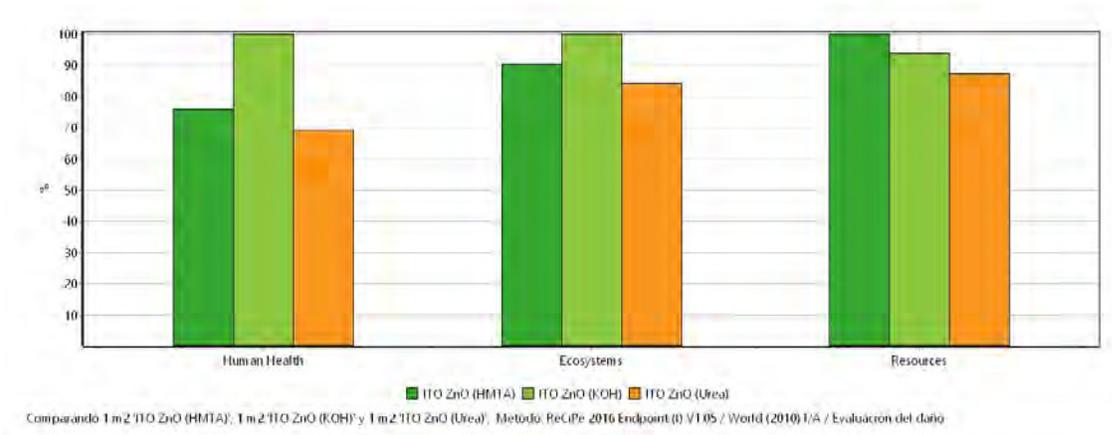
un análisis sobre las alternativas en el/los proceso(s), materiales para producción y la implementación de nuevos criterios ambientales. Este ACV se enfoca solo en el proceso que ocurre en el laboratorio (puerta a puerta), en donde las entradas son directamente de la

Figura 6.12: Evaluación del daño en base a IPCC 2013.



tecnosfera y tomando en cuenta una unidad funcional de 6.25 cm² de ITO nanoestructurado con ZnO. Para este ACV se pusieron en criterio tres procesos, dos de los cuales fueron previamente mencionados en la Sección 3. El tercer proceso se trata de el uso de Hidróxido de Potasio [93] como precursor en el crecimiento de nanoalambres, proceso que ha sido ampliamente usado en LAIDEA.

Figura 6.13: Evaluación del daño en punto final utilizando la metodología Recipe 2016.

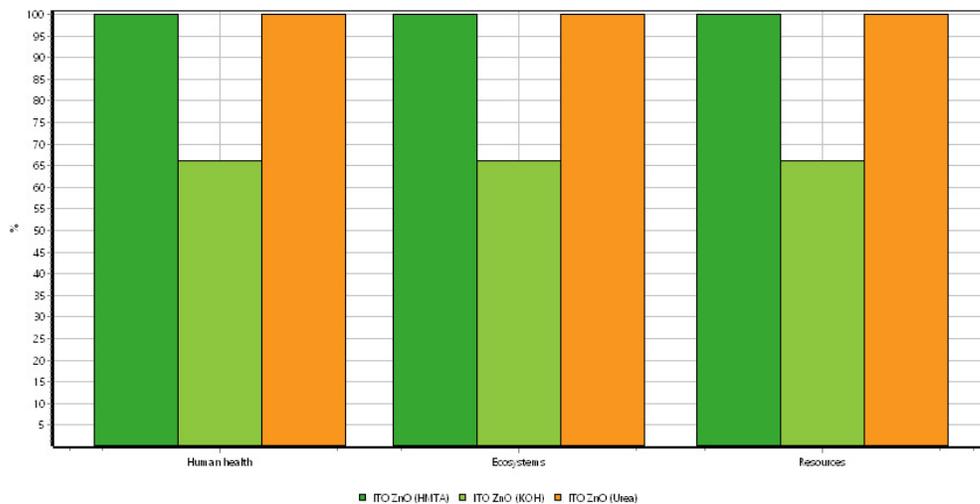


Los resultados utilizando SimaPro con la base de datos de ECOINVENT 3.0 muestran que el uso de Urea para la síntesis de nanoestructuras da los menores impactos comparado con otros procesos, lo cuál evidencia una ventaja para su uso. Cabe mencionar que las gráficas mostradas solo contemplan las entradas de materiales ya que al introducirse valores sobre la energía utilizada en los procesos las gráficas se ven impactadas por el cambio en

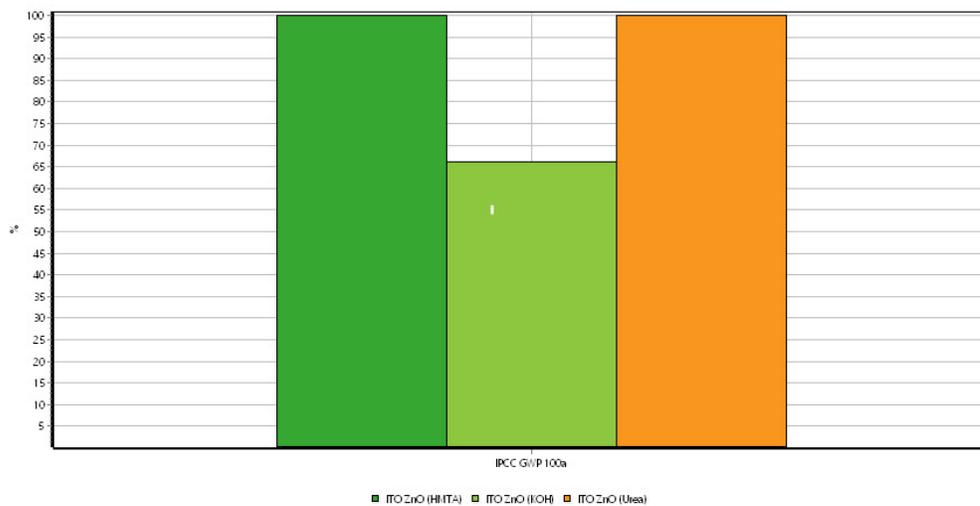
mas de dos ordenes de magnitud por la introducción de parámetros energéticos de la tecnosfera por lo que la visualización se vuelve complicada. En el caso de la introducción de parámetros de energía se vuelve evidente la ventaja en la ruta con KOH sobre las otras dos rutas esto debido en mayor medida a que el KOH al ser una base fuerte se disocia completamente en solución liberando una alta concentración de iones OH^- dando lugar a una rápida formación de nano pilares. Se tomo como unidad funcional para la comparación a un m^2 de capa nanoestructurada de ZnO sin tomarse en cuenta la funcionalidad de esta, por lo que en términos de utilidad las capas formadas con las rutas de Urea y HMTA son más apropiadas debido a la alta cantidad de sitios de recombinación en los nano pilares de ruta de KOH que son derivados de una rápida formación.

En busca de disminuir los impactos en la ruta de urea consistiría básicamente reducir el tiempo de cristalización de las capas semillas. En distintos trabajos se han logrado producir capas semillas con tiempos más cortos [65, 74].

Figura 6.14: Evaluación del daño con metodología ReCiPi 2016 y IPCC 2013 en donde se añadió la energía utilizada por los equipos eléctricos en su preparación.



Comparando 1 m2 ITO ZnO (HMTA), 1 m2 ITO ZnO (KOH) y 1 m2 ITO ZnO (Urea); Método: ReCiPi 2016 Endpoint (H) V1.05 / World (2010) H/A / Evaluación del daño



Comparando 1 m2 ITO ZnO (HMTA), 1 m2 ITO ZnO (KOH) y 1 m2 ITO ZnO (Urea); Método: IPCC 2013 GWP 100a V1.03 / Caracterización

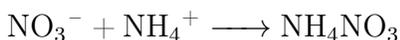
Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo se logró la síntesis de bajo costo de nanoestructuras tipo pilares con una altura desde 100 nm hasta 1 μ m, y diámetros de 20 hasta 200 nm; esto mediante la técnica hidrotérmica sustentable y de bajo costo. Los menores tamaños de los nano pilares aumentan considerablemente su área superficial respecto a nano alambres, lo cuál puede propiciar su uso como sensores.

Se fabricó una heterounión híbrida utilizando el ZnO nanoestructurado como material tipo n para la verificación de las propiedades deseables en los materiales para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos y sensores. Se pretende que en trabajos posteriores se utilice el ZnO nanoestructurado como capa de transporte de electrones.

Una parte importante sobre el proceso es la generación de los desechos de este, de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto vemos que quedan residuos de Nitrato y de Amonia que podrían interactuar de la siguiente forma:



El producto es Nitrato de Amonio, un compuesto que presenta varios usos comerciales, donde principalmente destaca el uso como fertilizante y explosivo. Por otra parte la homonucleación ocurrida en el proceso de ZnO produce una solución rica en nanopartículas de ZnO que se ha observado que puede llegar a contribuir en el crecimiento de las plantas [94].

La HMTA proporciona una mayor densidad y longitud de nanopilares respecto al uso de la urea. El principal inconveniente con el uso de Urea se encuentra relacionado al alto

número de estructuras de varias micras distintas a los nanopilares.

Debido al ACV fue posible mostrar que los mayores impactos son debidos al uso de horno para la cristalización de la capa semilla, por lo que la disminución del tiempo de uso del mismo reduciría los impactos del proceso considerablemente.

Se logró realizar una metodología en la construcción de nano pilares por técnica hidrotermal utilizando urea como principal precursor, además que se propuso un modelo de reacciones sobre comportamiento químico del proceso. Aunque no fueron definidas unas dimensiones optimas de los nano pilares se realizaron códigos de diseño de una amplia variedad de tamaños en el software TCAD Silvaco, códigos que pueden ser utilizados para simulaciones posteriores. Se logró evaluar la caracterización eléctrica de las muestras obteniendo resultados poco favorables para la implementación en celdas solares debido a un comportamiento cuasi-ohmico y una baja diferencia de potencial aplicado. Una posible causa sería sobre la función de trabajo del ITO, ya que este al ser limpiado para su posterior uso como substrato es secado con aire comprimido, este último es una mezcla de gases en donde se haya CO_2 que provoca impurezas de carbono en el ITO y disminuye su función de trabajo [87].

Una ventaja se basa en que la preparación de los dispositivos es relativamente asequible y se puede llevar a cabo a mano en condiciones normales (1 atmosfera de presión, ambiente no controlado) requiriendo equipo de laboratorio básico, como una mufla compacta, una placa caliente que pueda alcanzar una temperatura de $90^\circ C$, y preferiblemente un spin-coater. Por lo tanto, este tipo de dispositivo también es excelentemente adecuado para su uso en educación y demostración, siempre que los materiales estén a la mano.

Apéndice A

Mediciones UV-Vis

Figura A.1: Mediciones de UV-Vis de muestras sintetizadas con Urea.

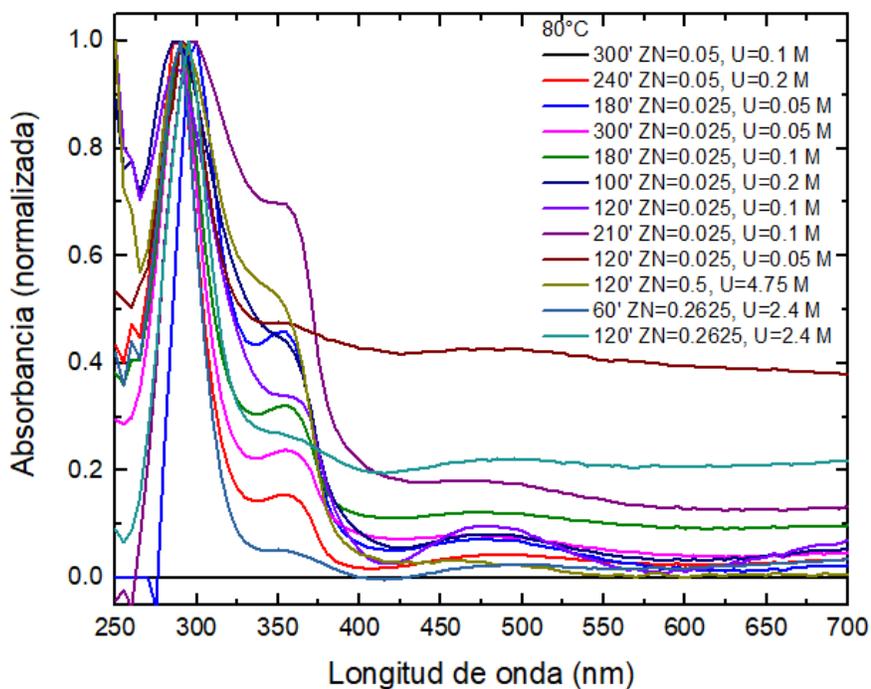
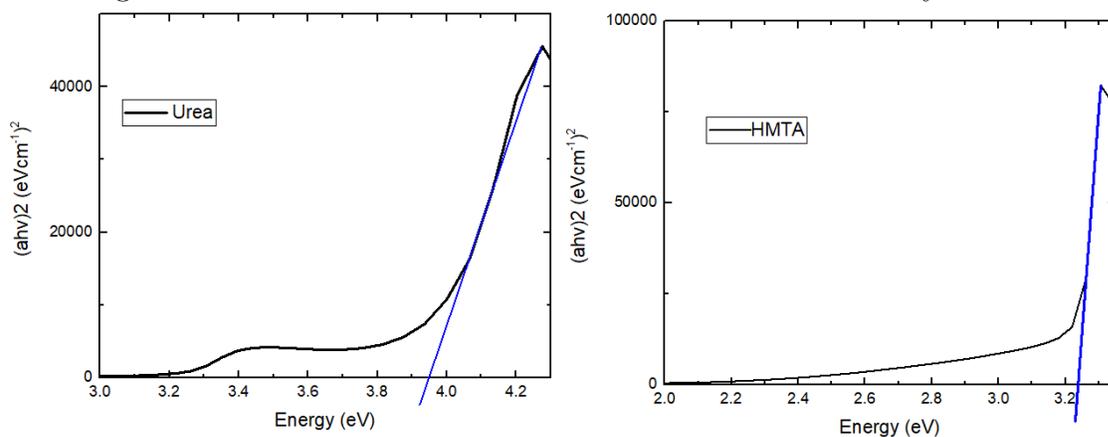


Figura A.2: Gráficas Tauc de muestras sintetizadas con Urea y HMTA.



Apéndice B

Inventario de ACV

Cuadro B.1: Tabla de inventario de entradas puestas en SimaPro

Inventario de Proceso		
Entradas y Salidas		
Inventario de Proceso		
Nombre	Cantidad	Unidad
Glass	1.821875	g
ITO	0.00062475	g
<i>Zinc acetate dyhidratade</i>	0.265	g
Zinc	0.078947062	g
Acetic acid (2)	0.144995444	g
H2O (2)	0.043583144	g
<i>Diethalonamine</i>	0.077	g
Ethylene oxide (2)	0.064520639	g
Ammonia	0.012472403	g
Ethanol	1.5698	g
<i>Zinc nitrate hexahydrate</i>	0.5949	g
H2O (6)	0.216563597	g
Zinc	0.130762019	g

Continuación de tabla B.1		
Nitric acid (2)	0.252005639	g
*H ₂	0.002013662	g
H ₂ O	80	mL
Oven (500 °C - 120 min)	0.13-6.5	A
Laboratory magnetic stirrer (120 min)	4.83	A
Ruta HMTA		
<i>Hexamethylenetetramine</i>	0.5607	g
Formaldehyde (6)	0.720567455	g
Ammonia (4)	0.272466619	g
*H ₂ O(6)	0.433166008	g
Ruta Urea		
Urea	0.2402	g
Ruta KOH		
KOH	0.9	g
Final de Tabla		

Apéndice C

Códigos

C.1. Estructura de Nanopilares

Nanopilar de 50 nm de longitud y 10 nm de diámetro

```
# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 50nm lenght, diameter 10nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.0005
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.1 \
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.1 Z2=0.3 \
```

```
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"
#
constr.mesh region=2 default

region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.3 Z2=0.35 \
points="0,0 0.0025,0.00433013 0.0075,0.00433013 0.01,0 0.0075,
\ -0.00433013 0.0025,-0.00433013 0,0"
#
constr.mesh region=3 default

region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.35 Z2=0.55 \
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"
#
constr.mesh region=4 default
mirror side=right
mirror side=right
mirror side=top
mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
```

```
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
Refine mode=Both P1=0,0.00483013 P2=0.0105,-0.00483013
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.05
z.plane z=0.1 spacing=0.01
z.plane z=0.3 spacing=0.001
z.plane z=0.35 spacing=0.001
z.plane z=0.55 spacing=0.01
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=50_10.str
go atlas
```

```
tonyplot3d 50_10.str
quit
    Nanopilar de 50 nm de longitud y 20 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 50nm lenght, diameter 20nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.0005
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.1 \
points="0,0.00916025 0.0205,0.00916025 0.0205,-0.00916025 0,-0.00916025 0,0.00916025"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.1 Z2=0.3 \
points="0,0.00916025 0.0205,0.00916025 0.0205,-0.00916025 0,-0.00916025 0,0.00916025"
#
constr.mesh region=2 default

region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.3 Z2=0.35 \
points="0,0 0.005,0.00866025 0.015,0.00866025 0.02,0 0.015,-0.00866025 0.005,-0.00866025
0,0"
#
constr.mesh region=3 default
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.35 Z2=0.55 \
points="0,0.00916025 0.0205,0.00916025 0.0205,-0.00916025 0,-0.00916025 0,0.00916025"
```

```
#
constr.mesh region=4 default
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
Refine mode=Both P1=0,0.00916025 P2=0.0205,-0.00916025
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
```

```
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
#
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.05
z.plane z=0.1 spacing=0.01
z.plane z=0.3 spacing=0.001
z.plane z=0.35 spacing=0.001
z.plane z=0.55 spacing=0.01
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=50_20.str
go atlas
tonyplot3d 50_20.str
quit
    Nanopilar de 200 nm de longitud y 10 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 200nm lenght, diameter 10nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
```

```
the density of \  
nanowires  
#epsilon = 0.0005  
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.1 \  
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"  
#  
constr.mesh region=1 default  
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.1 Z2=0.3 \  
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"  
#  
constr.mesh region=2 default  
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.3 Z2=0.5 \  
points="0,0 0.0025,0.00433013 0.0075,0.00433013 0.01,0 0.0075,\  
-0.00433013 0.0025,-0.00433013 0,0"  
#  
constr.mesh region=3 default  
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.5 Z2=0.7 \  
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"  
#  
#  
constr.mesh region=4 default  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
# Setting Meshing Parameters  
#  
base.mesh height=0.01 width=0.01  
#  
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
```

```
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
Refine mode=Both P1=0,0.00483013 P2=0.0105,-0.00483013
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.05
z.plane z=0.1 spacing=0.01
z.plane z=0.3 spacing=0.001
z.plane z=0.35 spacing=0.001
z.plane z=0.55 spacing=0.01
```

```
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=200_10.str
go atlas
tonyplot3d 200_10.str
quit

    Nanopilar de 200 nm de longitud y 20 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 200nm lenght, diameter 20nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.001
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.1 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
constr.mesh region=1 default

region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.1 Z2=0.3 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
constr.mesh region=2 default
```

```
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.3 Z2=0.5 \  
points="0,0 0.005,0.00866025 0.015,0.00866025 0.02,0 0.015,-0.00866025 0.005,-0.00866025  
0,0"  
#  
constr.mesh region=3 default  
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.5 Z2=0.7 \  
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"  
#  
constr.mesh region=4 default  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
# Setting Meshing Parameters  
#  
base.mesh height=0.01 width=0.01  
#  
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1  
align.points when=automatic  
#  
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001  
min.width=0.0001  
constr.mesh type=Semiconductor default  
constr.mesh type=Insulator default  
constr.mesh type=Metal default  
constr.mesh type=Other default  
constr.mesh region=1 default  
constr.mesh region=2 default  
constr.mesh region=3 default  
constr.mesh region=4 default
```

```
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
Refine mode=Both P1=0,0.00966025 P2=0.021,-0.00966025
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.05
z.plane z=0.1 spacing=0.01
z.plane z=0.3 spacing=0.001
z.plane z=0.5 spacing=0.001
z.plane z=0.55 spacing=0.01
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=200_20.str
go atlas
tonyplot3d 200_20.str
quit
    Nanopilar de 200 nm de longitud y 30 nm de diámetro
# ...
go devedit
```

```
#
# ZnO device simulation
# 200nm lenght, diameter 30nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.001
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
#
constr.mesh region=1 default

region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
#
constr.mesh region=2 default

region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.3 \
points="0,0 0.0075,0.01299038 0.0225,0.01299038 0.03,0 0.0225,-0.01299038 0.0075,-0.01299
0,0"
#
constr.mesh region=3 default

region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.3 Z2=0.35 \
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
#
constr.mesh region=4 default
```

```
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.01399038 P2=0.031,-0.01399038
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
```

```
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.01
z.plane z=0.1 spacing=0.001
z.plane z=0.3 spacing=0.001
z.plane z=0.35 spacing=0.01
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.1 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=200_30.str
go atlas
tonyplot3d 200_30.str
quit
    Nanopilar de 200 nm de longitud y 50 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 200nm lenght, diameter 50nm

#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.002
```

```
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \  
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"  
#  
constr.mesh region=1 default  
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \  
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"  
#  
constr.mesh region=2 default  
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.3 \  
points="0,0 0.0125,0.0216563 0.0375,0.02165063 0.05,0 0.0375,-0.02165063 0.0125,-0.021650  
0,0"  
#  
constr.mesh region=3 default  
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.3 Z2=0.35 \  
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"  
#  
constr.mesh region=4 default  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
# Setting Meshing Parameters  
#  
base.mesh height=0.01 width=0.01  
#  
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1  
align.points when=automatic  
#  
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001  
min.width=0.0001
```

```
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.023165063 P2=0.052,-0.02365063
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.01
z.plane z=0.1 spacing=0.0025
z.plane z=0.3 spacing=0.0025
z.plane z=0.35 spacing=0.01
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic
```

```
structure outf=200_50.str
go atlas
tonyplot3d 200_50.str
quit
```

Nanopilar de 300 nm de longitud y 10 nm de diámetro

```
# ...
```

```
go devedit
```

```
#
```

```
# ZnO device simulation
```

```
# 200nm lenght, diameter 10nm
```

```
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
```

```
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
```

```
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
```

```
nanowires
```

```
#epsilon = 0.0005
```

```
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
```

```
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"
```

```
#
```

```
constr.mesh region=1 default
```

```
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
```

```
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"
```

```
#
```

```
constr.mesh region=2 default
```

```
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.4 \
```

```
points="0,0 0.0025,0.00433013 0.0075,0.00433013 0.01,0 0.0075,-0.00433013 0.0025,-0.00433013
0,0"
```

```
#
```

```
constr.mesh region=3 default
```

```
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.4 Z2=0.45 \
```

```
points="0,0.00483013 0.0105,0.00483013 0.0105,-0.00483013 0,-0.00483013 0,0.00483013"
#
constr.mesh region=4 default
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.00483013 P2=0.0105,-0.00483013
#
```

```
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \  
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001  
constr.mesh type=Semiconductor default  
constr.mesh type=Insulator default  
constr.mesh type=Metal default  
constr.mesh type=Other default  
#  
z.plane z=0.0 spacing=0.01  
z.plane z=0.1 spacing=0.001  
z.plane z=0.25 spacing=0.005  
z.plane z=0.4 spacing=0.001  
z.plane z=0.45 spacing=0.01  
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5  
base.mesh height=0.2 width=0.1  
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1  
align.Points when=automatic  
  
structure outf=300_10.str  
go atlas simflags="-P 8"  
tonyplot3d 300_10.str  
quit
```

Nanopilar de 300 nm de longitud y 20 nm de diámetro

```
# ...  
go devedit  
#  
# ZnO device simulation  
# 300nm lenght, diameter 20nm  
#DevEdit version="2.0" library="1.14"  
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
```

```
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.001
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
constr.mesh region=2 default
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.4 \
points="0,0 0.005,0.00866025 0.015,0.00866025 0.02,0 0.015,-0.00866025 0.005,-0.00866025
0,0"
#
constr.mesh region=3 default
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.4 Z2=0.45 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
constr.mesh region=4 default
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
```

```
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.00966025 P2=0.021,-0.00966025
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.01
z.plane z=0.1 spacing=0.001
z.plane z=0.25 spacing=0.005
z.plane z=0.4 spacing=0.001
z.plane z=0.45 spacing=0.01
```

```
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=300_20.str
go atlas simflags="-P 8"
tonyplot3d 300_20.str
quit

    Nanopilar de 300 nm de longitud y 30 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 300nm lenght, diameter 30nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.001
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
#
constr.mesh region=2 default
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.4 \
```

```
points="0,0 0.0075,0.01299038 0.0225,0.01299038 0.03,0 0.0225,-0.01299038 0.0075,-0.01299038 0,0"
```

```
#
```

```
constr.mesh region=3 default
```

```
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.4 Z2=0.45 \
```

```
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
```

```
#
```

```
constr.mesh region=4 default
```

```
#mirror side=right
```

```
#mirror side=top
```

```
#mirror side=right
```

```
#mirror side=top
```

```
# Setting Meshing Parameters
```

```
#
```

```
base.mesh height=0.01 width=0.01
```

```
#
```

```
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
```

```
align.points when=automatic
```

```
#
```

```
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
```

```
min.width=0.0001
```

```
constr.mesh type=Semiconductor default
```

```
constr.mesh type=Insulator default
```

```
constr.mesh type=Metal default
```

```
constr.mesh type=Other default
```

```
constr.mesh region=1 default
```

```
constr.mesh region=2 default
```

```
constr.mesh region=3 default
```

```
constr.mesh region=4 default
```

```
# Perform mesh operations
```

```
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.01399038 P2=0.031,-0.01399038
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.01
z.plane z=0.1 spacing=0.001
z.plane z=0.25 spacing=0.005
z.plane z=0.4 spacing=0.001
z.plane z=0.45 spacing=0.01
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=300_30.str
go atlas
tonyplot3d 300_30.str
quit
    Nanopilar de 300 nm de longitud y 50 nm de diámetro
# ...
go devedit
#
```

```
# ZnO device simulation
# 300nm lenght, diameter 50nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.002
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"
#
constr.mesh region=2 default
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.4 \
points="0,0 0.0125,0.0216563 0.0375,0.02165063 0.05,0 0.0375,-0.02165063 0.0125,-0.021650
0,0"
#
constr.mesh region=3 default
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.4 Z2=0.45 \
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"
#
#
constr.mesh region=4 default
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
```

```
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.023165063 P2=0.052,-0.02365063
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
#
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
```

```

#
z.plane z=0.0 spacing=0.01
z.plane z=0.1 spacing=0.001
z.plane z=0.25 spacing=0.005
z.plane z=0.4 spacing=0.001
z.plane z=0.45 spacing=0.01
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=300_50.str
go atlas simflags="-P 8"
tonyplot3d 300_50.str
quit
    Nanopilar de 300 nm de longitud y 100 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 300nm lenght, diameter 100nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.002
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.0453013 0.102,0.0453013 0.102,-0.0453013 0,-0.0453013 0,0.0453013"
#

```

```
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=IT0 elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.0453013 0.102,0.0453013 0.102,-0.0453013 0,-0.0453013 0,0.0453013"
#
constr.mesh region=2 default
region reg=3 mat=Zn0 color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.4 \
points="0,0 0.025,0.0433013 0.075,0.0433013 0.1,0 0.075,-0.0433013 0.025,-0.0433013
0,0"
#
constr.mesh region=3 default
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.4 Z2=0.45 \
points="0,0.0453013 0.102,0.0453013 0.102,-0.0453013 0,-0.0453013 0,0.0453013"
#
constr.mesh region=4 default
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
#
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
```

```
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.023165063 P2=0.052,-0.02365063
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.025
z.plane z=0.1 spacing=0.0025
z.plane z=0.25 spacing=0.01
z.plane z=0.4 spacing=0.0025
z.plane z=0.45 spacing=0.025
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=300_100.str
```

```
go atlas simflags="-P 8"
tonyplot3d 300_100.str
quit
    Nanopilar de 300 nm de longitud y 120 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 300nm lenght, diameter 120nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.002
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.05396152 0.122,0.05396152 0.122,-0.05396152 0,-0.05396152 0,0.05396152"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.05396152 0.122,0.05396152 0.122,-0.05396152 0,-0.05396152 0,0.05396152"
#
constr.mesh region=2 default
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.4 \
points="0,0 0.03,0.05196152 0.09,0.05196152 0.12,0 0.09,-0.05196152 0.03,-0.05196152
0,0"
#
constr.mesh region=3 default
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.4 Z2=0.45 \
points="0,0.05396152 0.122,0.05396152 0.122,-0.05396152 0,-0.05396152 0,0.05396152"
```

```
#
constr.mesh region=4 default
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.023165063 P2=0.052,-0.02365063
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
```

```

max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.025
z.plane z=0.1 spacing=0.0025
z.plane z=0.25 spacing=0.010
z.plane z=0.4 spacing=0.0025
z.plane z=0.425 spacing=0.025
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=300_120.str
go atlas simflags="-P 8"
tonyplot3d 300_120.str
quit
    Nanopilar de 400 nm de longitud y 20 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 400nm lenght, diameter 20nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \

```

```
nanowires
#epsilon = 0.002
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
constr.mesh region=2 default
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.5 \
points="0,0 0.005,0.00866025 0.015,0.00866025 0.02,0 0.015,-0.00866025 0.005,-0.00866025
0,0"
#
constr.mesh region=3 default
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.5 Z2=0.55 \
points="0,0.00966025 0.021,0.00966025 0.021,-0.00966025 0,-0.00966025 0,0.00966025"
#
#
constr.mesh region=4 default
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
#
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
```

```
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
#
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.023165063 P2=0.052,-0.02365063
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.01
z.plane z=0.1 spacing=0.001
z.plane z=0.3 spacing=0.005
z.plane z=0.5 spacing=0.001
z.plane z=0.55 spacing=0.01
```

```

z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=400_20.str
go atlas simflags="-P 8"
tonyplot3d 400_20.str
quit

    Nanopilar de 400 nm de longitud y 30 nm de diámetro

# ...
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 400nm lenght, diameter 30nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.001
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"
#
#
constr.mesh region=2 default

```

```
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.5 \  
points="0,0 0.0075,0.01299038 0.0225,0.01299038 0.03,0 0.0225,-0.01299038 0.0075,-0.01299  
0,0"  
#  
constr.mesh region=3 default  
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.5 Z2=0.55 \  
points="0,0.01399038 0.031,0.01399038 0.031,-0.01399038 0,-0.01399038 0,0.01399038"  
#  
#  
constr.mesh region=4 default  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
#mirror side=right  
#mirror side=top  
# Setting Meshing Parameters  
#  
base.mesh height=0.01 width=0.01  
#  
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1  
align.points when=automatic  
#  
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001  
min.width=0.0001  
constr.mesh type=Semiconductor default  
constr.mesh type=Insulator default  
constr.mesh type=Metal default  
constr.mesh type=Other default  
constr.mesh region=1 default  
constr.mesh region=2 default  
constr.mesh region=3 default
```

```
constr.mesh region=4 default
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
Refine mode=Both P1=0,0.01399038 P2=0.031,-0.01399038
#
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
#
z.plane z=0.0 spacing=0.025
z.plane z=0.1 spacing=0.002
z.plane z=0.3 spacing=0.01
z.plane z=0.5 spacing=0.002
z.plane z=0.55 spacing=0.025
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=400_30.str
go atlas
tonyplot3d 400_30.str
quit

    Nanopilar de 400 nm de longitud y 50 nm de diámetro

# ...
```

```
go devedit
#
# ZnO device simulation
# 400nm lenght, diameter 50nm
#DevEdit version="2.0" library="1.14"
work.area left=-0.7 top=2.1 right=1.5 bottom=-0.6
#The rectangles have sides of a+epsilon and b+epsilon, epsilon is related with
the density of \
nanowires
#epsilon = 0.002
region reg=1 mat="Silicon Nitride" color=0xffff Z1=0.0 Z2=0.05 \
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"
#
constr.mesh region=1 default
region reg=2 mat=ITO elec.id=1 name=anode color=0xffc8c8 Z1=0.05 Z2=0.1 \
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"
#
#
constr.mesh region=2 default
region reg=3 mat=ZnO color=0xffc000 Z1=0.1 Z2=0.5 \
points="0,0 0.0125,0.0216563 0.0375,0.02165063 0.05,0 0.0375,-0.02165063 0.0125,-0.021650
0,0"
#
#
constr.mesh region=3 default
region reg=4 mat=Conductor elec.id=2 name=cathode Z1=0.5 Z2=0.55 \
points="0,0.023165063 0.052,0.02365063 0.052,-0.02365063 0,-0.02365063 0,0.023165063"
#
#
constr.mesh region=4 default
```

```
#mirror side=right
#mirror side=top
#mirror side=right
#mirror side=top
# Setting Meshing Parameters
base.mesh height=0.01 width=0.01
#
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.points when=automatic
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.1 max.width=0.1 min.height=0.0001
min.width=0.0001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
constr.mesh type=Other default
constr.mesh region=1 default
constr.mesh region=2 default
constr.mesh region=3 default
constr.mesh region=4 default
#
# Perform mesh operations
#
Mesh Mode=MeshBuild
#Refine mode=Both P1=-0.0030,-0.0005 P2=0.0080,0.008710260
#Refine mode=Both P1=0,0.023165063 P2=0.052,-0.02365063
constr.mesh max.angle=90 max.ratio=300 max.height=0.01 \
max.width=0.01 min.height=0.00001 min.width=0.00001
constr.mesh type=Semiconductor default
constr.mesh type=Insulator default
constr.mesh type=Metal default
```

```

constr.mesh type=Other default
z.plane z=0.0 spacing=0.025
z.plane z=0.1 spacing=0.002
z.plane z=0.3 spacing=0.01
z.plane z=0.5 spacing=0.002
z.plane z=0.55 spacing=0.025
z.plane max.spacing=100 max.ratio=1.5
base.mesh height=0.2 width=0.1
bound.cond !apply max.slope=28 max.ratio=300 rnd.unit=0.001 line.straightening=1
align.Points when=automatic

structure outf=400_50.str
go atlas simflags="-P 8"
tonyplot3d 400_50.str
quit

```

C.2. Curvas Características

Simulación de potencial para nanopilar de 50 nm de longitud

```

Go ATLAS simflags="-P 8"

mesh infile=50_10_no.str
#I-V_caracteristicas_hibryd_solar_cell
material material=ZnO eg300=3.37 nc300=2.95e24 nv300=1.136e25 mun=200 mup=180
affinity=4.5
#https://ir.library.oregonstate.edu/downloads/j6731582s
material material=Conductor eg300=3.3 affinity=3.6 resistivity=2.94e-5
#Material_polimerico_(se estan usando parametros de PVV-MEH, PVV en silvaco)
material material=organic eg300=2.4 nc300=2.5e19 nv300=2.5e19 permittivity=3.0
taun0=1e-9 taup0=1e-9 affinity=2.8 mun=0.5e-5 mup=0.5e-4

```

```
models temperature=300 srh conmob anger fermi print
```

```
output band.temp traps u.srh
```

```
method newton
```

```
#fuente:[1] T. M. El-agez, S. a Taya, A. a El Tayyan, M. S. Abdel-latif, and  
A. Afghjani, "Electroluminescence from Single PVK Layer Organic Light Emitting  
Diode Using Different Dyes at Different Concentrations," Phys. Rev. Res. Int.,  
vol. 3, no. 4, pp. 306-320, 2013.
```

```
contact name=anode workf=5.1
```

```
#Appl. Phys. Lett. 68, 2699 (1996); https://doi.org/10.1063/1.116313
```

```
contact name=cathode workf=4.75
```

```
solve init
```

```
log outf=cell_5010a_reverse.log
```

```
solve name=anode vanode=-0.0 vstep=-0.01 vfinal=-0.05
```

```
solve name=anode vanode=-0.05 vstep=-0.05 vfinal=-0.2
```

```
solve name=anode vanode=-0.25 vstep=-0.05 vfinal=-0.5
```

```
log off
```

```
solve init
```

```
log outf=cell_5010a_forward.log
```

```
solve name=anode vanode=0.0 vstep=0.005 vfinal=0.2
```

```
solve name=anode vanode=0.205 vstep=0.005 vfinal=0.35
```

```
solve name=anode vanode=0.375 vstep=0.025 vfinal=1.2
```

```
log off
```

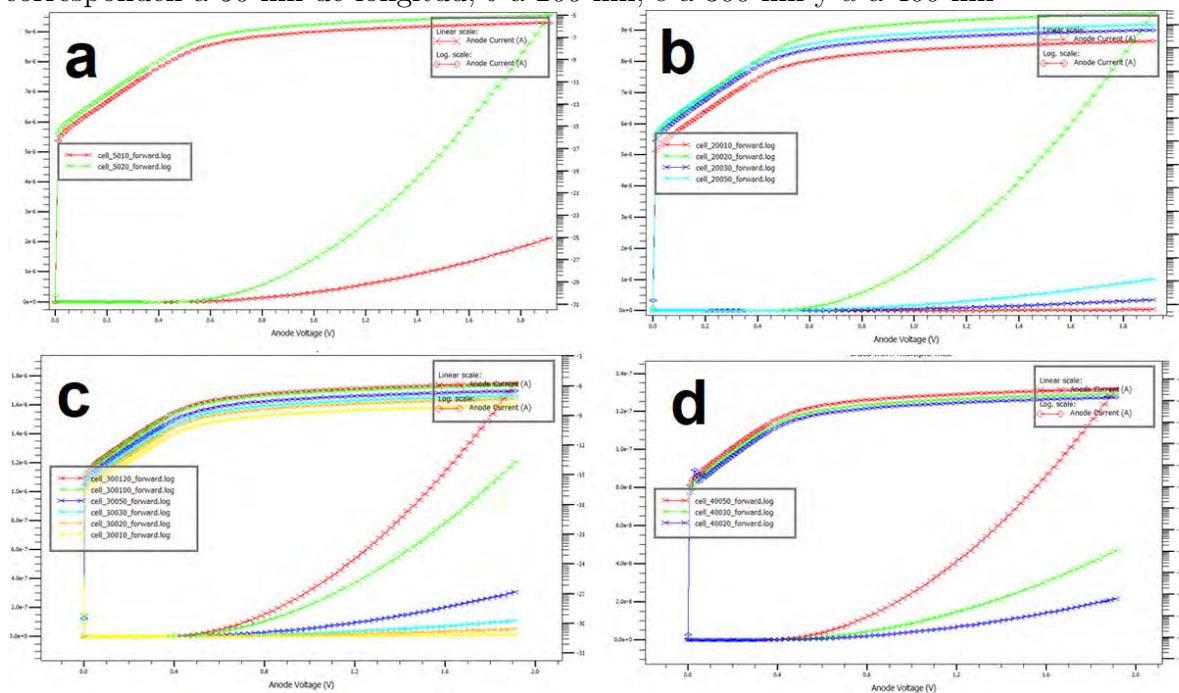
```
tonyplot -overlay cell_5010a_forward.log cell_5010a_reverse.log
```

```
exit
```

Apéndice D

Resultados de Simulación

Figura D.1: Curvas características de J-V simuladas para distintos nanopilares. donde *a* corresponden a 50 nm de longitud, *b* a 200 nm, *c* a 300 nm y *d* a 400 nm



Bibliografía

- [1] L. Zhu and W. Zeng, “Room-temperature gas sensing of zno-based gas sensor: A review,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 267, pp. 242–261, 2017.
- [2] S. Polarz, A. Roy, M. Lehmann, M. Driess, F. E. Kruis, A. Hoffmann, and P. Zimmer, “Structure–property–function relationships in nanoscale oxide sensors: a case study based on zinc oxide,” *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 8, pp. 1385–1391, 2007.
- [3] V. Galstyan, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Nanostructured zno chemical gas sensors,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 10, pp. 14 239–14 244, 2015.
- [4] N. Ramgir, R. Bhusari, N. Rawat, S. Patil, A. Debnath, S. Gadkari, and K. Muthe, “Tio₂/zno heterostructure nanowire based no₂ sensor,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 106, p. 104770, 2020.
- [5] U. S. E. P. Agency, “Clean power plan,” url<https://archive.epa.gov/epa/cleanpowerplan/learn-about-carbon-pollution-power-plants.html> , May 2017.
- [6] K. Tam, C. Cheung, Y. Leung, A. Djurišić, C. Ling, C. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. Chan, D. Phillips *et al.*, “Defects in zno nanorods prepared by a hydrothermal method,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 42, pp. 20 865–20 871, 2006.

- [7] M. Zafar, J.-Y. Yun, and D.-H. Kim, "Performance of inverted polymer solar cells with randomly oriented zno nanorods coupled with atomic layer deposited zno," *Applied Surface Science*, vol. 398, pp. 9–14, 2017.
- [8] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, "Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications," 2010.
- [9] C. Park, S. Zhang, and S.-H. Wei, "Origin of p-type doping difficulty in zno: The impurity perspective," *Physical Review B*, vol. 66, no. 7, p. 073202, 2002.
- [10] S. Baruah and J. Dutta, "Hydrothermal growth of zno nanostructures," *Science and technology of advanced materials*, 2009.
- [11] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, and Đ. Dragčević, "Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide," *Journal of alloys and compounds*, vol. 347, no. 1-2, pp. 324–332, 2002.
- [12] G. Zou, D. Yu, D. Wang, W. Zhang, L. Xu, W. Yu, and Y. Qian, "Controlled synthesis of zno nanocrystals with column-, rosette-and fiber-like morphologies and their photoluminescence property," *Materials chemistry and physics*, vol. 88, no. 1, pp. 150–154, 2004.
- [13] L. Wu, Y. Wu, and Y. Lü, "Self-assembly of small zno nanoparticles toward flake-like single crystals," *Materials Research Bulletin*, vol. 41, no. 1, pp. 128–133, 2006.
- [14] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, and S. Fujihara, "Fabrication of mesoporous zno nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 39, no. 1, pp. 63–72, 2006.
- [15] J. Zhang, W. Wang, P. Zhu, J. Chen, Z. Zhang, and Z. Wu, "Synthesis of small diameter zno nanorods via refluxing route in alcohol–water mixing solution containing zinc salt and urea," *Materials Letters*, vol. 61, no. 2, pp. 592–594, 2007.
- [16] A. Vasudevan, S. Jung, and T. Ji, "Hybrid solar cells using zno nanorods," in *Organic Photovoltaics X*, vol. 7416. International Society for Optics and Photonics, 2009, p. 741607.

- [17] P. Zhong, X. Ma, and H. Xi, "Passivating zno surface states by c60 pyrrolidine tris-acid for hybrid solar cells based on poly (3-hexylthiophene)/zno nanorod arrays," *Polymers*, vol. 10, no. 1, p. 4, 2018.
- [18] P. Atienzar, T. Ishwara, B. N. Illy, M. P. Ryan, B. C. O'Regan, J. R. Durrant, and J. Nelson, "Control of photocurrent generation in polymer/zno nanorod solar cells by using a solution-processed tio2 overlayer," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 708–713, 2010.
- [19] Z. Yin *et al.*, "Acs nano, 2010, 4, 5263.(b) zy yin, et al," *Small*, vol. 6, p. 307, 2010.
- [20] S. AbdulMohsin and J. Cui, "Graphene-enriched p3ht and porphyrin-modified zno nanowire arrays for hybrid solar cell applications," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 17, pp. 9433–9438, 2012.
- [21] K. Zhao, Z. Wu, and Y. Jiang, "Fabrication and application in hybrid solar cell of zno nanorod arrays," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 1, pp. 93–96, 2014.
- [22] J. T. D. Ty and H. Yanagi, "Electrochemical deposition of zinc oxide nanorods for hybrid solar cells," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 4S, p. 04DK05, 2015.
- [23] C. Thu, P. Ehrenreich, K. K. Wong, E. Zimmermann, J. Dorman, W. Wang, A. Fakhruddin, M. Putnik, C. Drivas, A. Koutsoubelitis *et al.*, "Role of the metal-oxide work function on photocurrent generation in hybrid solar cells," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [24] Q. Cui, C. Liu, F. Wu, W. Yue, Z. Qiu, H. Zhang, F. Gao, W. Shen, and M. Wang, "Performance improvement in polymer/zno nanoarray hybrid solar cells by formation of zno/cds-core/shell heterostructures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 11, pp. 5626–5637, 2013.

- [25] J. Pei, K. Feng, X. Zhao, Y. Hao, Y. Wei, B. Sun, Y. Li, S. Chen, and H. Lv, “Zno-based inverted hybrid solar cells: Technical adjustment for performance optimization step by step,” *Optics Communications*, vol. 427, pp. 294–300, 2018.
- [26] F. Tong, K. Kim, D. Martinez, R. Thapa, A. Ahyi, J. Williams, D.-J. Kim, S. Lee, E. Lim, K. K. Lee *et al.*, “Flexible organic/inorganic hybrid solar cells based on conjugated polymer and zno nanorod array,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 10, p. 105005, 2012.
- [27] Y. Hames, Z. Alpaslan, A. Kösemen, S. E. San, and Y. Yerli, “Electrochemically grown zno nanorods for hybrid solar cell applications,” *Solar Energy*, vol. 84, no. 3, pp. 426–431, 2010.
- [28] R. Thitima, C. Patcharee, S. Takashi, and Y. Susumu, “Efficient electron transfers in zno nanorod arrays with n719 dye for hybrid solar cells,” *Solid-State Electronics*, vol. 53, no. 2, pp. 176–180, 2009.
- [29] K. Takanezawa, K. Hirota, Q.-S. Wei, K. Tajima, and K. Hashimoto, “Efficient charge collection with zno nanorod array in hybrid photovoltaic devices,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 19, pp. 7218–7223, 2007.
- [30] N. T. N. Truong, H. Nguyen, P. H. T. Le, C. Park, and J. H. Jung, “Bulk heterojunction solar cell devices prepared with composites of conjugated polymer and zinc oxide nanorods,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, 2017.
- [31] M. Mehrabian, S. Aslyousefzadeh, and M. H. Maleki, “Highly efficient hybrid solar cell using zno nanorods and assessment of changes in cell performance by varying the growth period,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 66, no. 10, pp. 1527–1531, 2015.
- [32] C.-Y. Chou, J.-S. Huang, C.-H. Wu, C.-Y. Lee, and C.-F. Lin, “Lengthening the polymer solidification time to improve the performance of polymer/zno nanorod hybrid solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1608–1612, 2009.

- [33] H. Wang, L. Yan, J. Liu, J. Li, and H. Wang, "Fabrication of well-aligned zno nanorod photoanodes for perovskite solar cells," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 7, pp. 6872–6880, 2016.
- [34] M. Garside, "Global zinc reserves as of 2021, by country," <https://www.statista.com/statistics/273639/global-zinc-reserves-by-country/>, april 2022.
- [35] S. Omondi, "List of countries by zinc production," <https://www.worldatlas.com/articles/list-of-countries-by-zinc-production.html>, november 2020.
- [36] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Materials today*, vol. 7, no. 6, pp. 26–33, 2004.
- [37] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on progress in physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.
- [38] Y. Zhang, H. Jia, X. Luo, X. Chen, D. Yu, and R. Wang, "Synthesis, microstructure, and growth mechanism of dendrite zno nanowires," *The journal of physical chemistry B*, vol. 107, no. 33, pp. 8289–8293, 2003.
- [39] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, "Synthesis, characterization, and applications of zno nanowires," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, 2012.
- [40] Z. Pan and Z. Dai, "Science2001, 291, 1947.[crossref],[pubmed],[cas], google scholar (b) gao, p.; wang," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, p. 12653, 2002.
- [41] P. X. Gao and Z. L. Wang, "Nanopropeller arrays of zinc oxide," *Applied physics letters*, vol. 84, no. 15, pp. 2883–2885, 2004.
- [42] L. Yan, A. Uddin, and H. Wang, "Zno tetrapods: synthesis and applications in solar cells," *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 5, no. Godište 2015, pp. 5–19, 2015.
- [43] E. A. Meulenkaamp, "Synthesis and growth of zno nanoparticles," *The journal of physical chemistry B*, vol. 102, no. 29, pp. 5566–5572, 1998.

- [44] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, “Optical properties of zno nanostructures,” *small*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944–961, 2006.
- [45] S. Pearton, B. Kang, L. Tien, D. Norton, Y. Heo, and F. Ren, “Zno-based nanowires,” *Nano*, vol. 2, no. 04, pp. 201–211, 2007.
- [46] E. Danielson, V. Dhamodharan, A. Porkovich, P. Kumar, N. Jian, Z. Ziadi, P. Grammatikopoulos, V. Sontakke, Y. Yokobayashi, and M. Sowwan, “Gas-phase synthesis for label-free biosensors: zinc-oxide nanowires functionalized with gold nanoparticles,” *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [47] Y.-B. Hahn, “Zinc oxide nanostructures and their applications,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, no. 9, pp. 1797–1813, 2011.
- [48] H. Zhang, A. Babichev, G. Jacopin, P. Lavenus, F. Julien, A. Yu. Egorov, J. Zhang, T. Pauporté, and M. Tchernycheva, “Characterization and modeling of a zno nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 23, p. 234505, 2013.
- [49] C. Horachit, S. Moonnoi, P. Ruankham, S. Choopun, and A. Intaniwet, “Effects of precursor concentration on hydrothermally grown zno nanorods as electron transporting layer in perovskite solar cells,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 17, pp. 1217–1223, 2019.
- [50] A. El-Shaer, M. Abdelfatah, A. Basuni, and M. Mosaad, “Effect of koh molarity and annealing temperature on zno nanostructure properties,” *Chinese journal of physics*, vol. 56, no. 3, pp. 1001–1009, 2018.
- [51] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. Cho, and H. Morkoçd, “Applied physics reviews,” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 98, p. 041301, 2005.
- [52] S. Haffad, G. Cicero, and M. Samah, “Structural and electronic properties of ZnO nanowires: A theoretical study,” *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 128–137, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.10.165>

- [53] M. Khaksar, M. Amini, and D. M. Boghaei, “Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using mn-doped zno nanoparticles ($\text{zn}_{1-x}\text{mn}_x\text{o}$),” *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 10, no. 16, pp. 1256–1268, 2015.
- [54] L.-L. Yang, Q. Zhao, M. Willander, X. Liu, M. Fahlman, and J. Yang, “Origin of the surface recombination centers in zno nanorods arrays by x-ray photoelectron spectroscopy,” *Applied surface science*, vol. 256, no. 11, pp. 3592–3597, 2010.
- [55] L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.-K. Xue, and X. Du, “Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in zno,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 23, p. 235305, 2016.
- [56] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, and A. Umar, “Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: A review,” *Nano-Micro Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 97–120, 2015.
- [57] R. Enderlein and N. J. Horing, *Fundamentals of semiconductor physics and devices*. World Scientific, 1997.
- [58] D. Neamen, *Semiconductor physics and devices. University of New Mexico. USA*. McGraw Hill, 2003.
- [59] H. Brauers and P.-Y. Oei, “The political economy of coal in poland: Drivers and barriers for a shift away from fossil fuels,” *Energy Policy*, vol. 144, p. 111621, 2020.
- [60] S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma *et al.*, “Solar cells: in research and applications—a review,” *Materials Sciences and Applications*, vol. 6, no. 12, p. 1145, 2015.
- [61] J. Chandrasekaran, D. Nithyaprakash, K. Ajjan, S. Maruthamuthu, D. Manoharan, and S. Kumar, “Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials—an overview,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 2, pp. 1228–1238, 2011.
- [62] N. Yamazoe, “New approaches for improving semiconductor gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 5, no. 1-4, pp. 7–19, 1991.

- [63] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 229, pp. 206–217, 2018.
- [64] A. U. Manual, "Silvaco international," *Santa Clara, CA*, vol. 95054, 2000.
- [65] M. Guo, P. Diao, and S. Cai, "Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 6, pp. 1864–1873, 2005.
- [66] X. Li, Y. H. Wang, A. Lu, and X. Liu, "Controllable hydrothermal growth of ZnO nanowires on cellulose paper for flexible sensors and electronics," *IEEE Sensors Journal*, vol. 15, no. 11, pp. 6100–6107, 2015.
- [67] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd, and J. B. Baxter, "Chemical bath deposition of zno nanowires at near-neutral ph conditions without hexamethylenetetramine (hmta): understanding the role of hmta in zno nanowire growth," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3672–3677, 2011.
- [68] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, "Zno-nanostructures, defects, and devices," *Materials today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007.
- [69] J. Wang and L. Gao, "Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of zno nanowires," *Solid state communications*, vol. 132, no. 3-4, pp. 269–271, 2004.
- [70] C.-Y. Lin, Y.-H. Lai, H.-W. Chen, J.-G. Chen, C.-W. Kung, I. R. Vittal, and K.-C. Ho, "Highly efficient dye-sensitized solar cell with a zno nanosheet-based photoanode," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 9, pp. 3448–3455, 2011.
- [71] J. Z. Marinho, F. C. Romeiro, S. C. Lemos, F. V. Motta, C. S. Riccardi, M. S. Li, E. Longo, and R. C. Lima, "Urea-based synthesis of zinc oxide nanostructures at low temperature," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, 2012.
- [72] A. M. Kirillov, "Hexamethylenetetramine: An old new building block for design of coordination polymers," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, no. 15-16, pp. 1603–1622, 2011.

- [73] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd, and J. B. Baxter, “Chemical bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in ZnO nanowire growth,” *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3672–3677, 2011.
- [74] R. Parize, J. Garnier, O. Chaix-Pluchery, C. Verrier, E. Appert, and V. Consonni, “Effects of Hexamethylenetetramine on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 9, pp. 5242–5250, 2016.
- [75] J. Epp, “X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization,” in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Elsevier, 2016, pp. 81–124.
- [76] C. Riordan and R. Hulstron, “What is an air mass 1.5 spectrum?(solar cell performance calculations),” in *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*. IEEE, 1990, pp. 1085–1088.
- [77] L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, and L. Redorici, “Silicon solar cells: toward the efficiency limits,” *Advances in Physics: X*, vol. 4, no. 1, p. 1548305, 2019.
- [78] J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song, and T. Moriarty, “Six-junction iii–v solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 suns concentration,” *Nature energy*, vol. 5, no. 4, pp. 326–335, 2020.
- [79] S. Albrecht and B. Rech, “Perovskite solar cells: On top of commercial photovoltaics,” *Nature Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 1–2, 2017.
- [80] M. T. Horantner, T. Leijtens, M. E. Ziffer, G. E. Eperon, M. G. Christoforo, M. D. McGehee, and H. J. Snaith, “The potential of multijunction perovskite solar cells,” *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 10, pp. 2506–2513, 2017.

- [81] S. Shao, P. Jia, S. Liu, and W. Bai, "Stable field emission from rose-like zinc oxide nanostructures synthesized through a hydrothermal route," *Materials Letters*, vol. 62, no. 8-9, pp. 1200–1203, 2008.
- [82] J. Cheng, Z. Liao, D. Shi, F. Liu, and X. Zhang, "Oriented zno nanoplates on al substrate by solution growth technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 2, pp. 741–746, 2009.
- [83] G. Piazzesi, M. Elsener, O. Kröcher, and A. Wokaun, "Influence of no₂ on the hydrolysis of isocyanic acid over tio₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, no. 3-4, pp. 169–174, 2006.
- [84] M. Koebel and E. O. Strutz, "Thermal and hydrolytic decomposition of urea for automotive selective catalytic reduction systems: thermochemical and practical aspects," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 42, no. 10, pp. 2093–2100, 2003.
- [85] M. Kleemann, M. Elsener, M. Koebel, and A. Wokaun, "Hydrolysis of isocyanic acid on scr catalysts," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 39, no. 11, pp. 4120–4126, 2000.
- [86] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, "Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy," *Applied physics letters*, vol. 68, no. 19, pp. 2699–2701, 1996.
- [87] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, "Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 1, pp. 295–298, 2000.
- [88] J. George and C. Menon, "Electrical and optical properties of electron beam evaporated ito thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 132, no. 1, pp. 45–48, 2000.
- [89] M. Soosen Samuel, L. Bose, and K. George, "Optical properties of zno nanoparticles," *Academic Review*, vol. 16, pp. 57–65, 2009.

- [90] N. S. Pesika, K. J. Stebe, and P. C. Searson, "Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 15, pp. 1289–1291, 2003.
- [91] A. Zanatta, "Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2019.
- [92] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, and M. Miki-Yoshida, "Optical band gap estimation of zno nanorods," *Materials Research*, vol. 19, pp. 33–38, 2016.
- [93] S. Xu and Z. L. Wang, "One-dimensional zno nanostructures: solution growth and functional properties," *Nano Research*, vol. 4, no. 11, pp. 1013–1098, 2011.
- [94] M. Irfan, M. B. Khan Niazi, A. Hussain, W. Farooq, and M. H. Zia, "Synthesis and characterization of zinc-coated urea fertilizer," *Journal of Plant Nutrition*, vol. 41, no. 13, pp. 1625–1635, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/01904167.2018.1454957>