

## **Evolución de la morfología de las películas delgadas de ZnO/colorante mediante electrodeposición catódica y sus propiedades**

### *Morphology evolution of ZnO/dye thin films by cathodic electrodeposition and their properties*

Mónica Moya<sup>1\*</sup>    Bernabé Mari<sup>2</sup>    Miguel Mollar<sup>2</sup>

Recibido 21 de junio de 2016, aceptado 3 de abril de 2018

*Received: June 21, 2016    Accepted: April 3, 2018*

#### **RESUMEN**

Las películas delgadas de Óxido de Zinc (ZnO) fueron crecidas sobre sustratos de vidrio conductor de Flúor dopado de Oxígeno de Estaño (FTO) con un espesor de 400 nm. Las películas híbridas de ZnO y del colorante a base de Rutenio denominado N719, fueron crecidas sobre un vidrio conductor FTO con un espesor de 600 nm. El crecimiento de las películas híbridas de ZnO/N719 se hizo en dos etapas, la primera mediante el uso de la técnica electroquímica de Electrodeposición catódica y la segunda mediante la técnica de inmersión. El efecto del incremento de la temperatura para el crecimiento de las películas híbridas hasta 80°C permite una adsorción del colorante en la estructura del ZnO fija, modificando por completo la estructura hexagonal wurtzita del ZnO que se evaluarán utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos x (XRD). La respuesta del estudio Morfológico mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) demostró que es posible obtener poros con un diámetro menor a 350 nm en la estructura interna del ZnO modificando completamente su forma hexagonal. La respuesta del estudio de los espectros de las propiedades ópticas en las películas híbridas de ZnO/N719, demostraron que se puede encontrar dos puntos de máxima absorción, uno en longitudes de onda de 340 nm y otro en longitudes de onda de 660 nm, esto, cuando se adhiere un Metal-X en la estructura del ZnO.

Palabras clave: Electrodeposición catódica, ZnO/N719, películas híbridas, películas porosas, mecanismo de crecimiento.

#### **ABSTRACT**

*Thin films of Zinc Oxide (ZnO) were grown on glass substrates conductive FTO (Fluorine-doped tin oxide) with a thickness of 400 nm. The hybrid films of ZnO and dye (N719) were grown on FTO conductive glass to a thickness of 600 nm. The growth of hybrid films of ZnO / N719 was made by two steps, cathodic electrodeposition and dipping. The effect of increasing the temperature for growth of the hybrid films to 80 °C allows absorption of the dye in the fixed structure of ZnO, completely modifying the ZnO structure of hexagonal wurtzita to be evaluated using the Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Morphological response study by Scanning Electron Microscope (SEM) showed that it is possible to obtain pores with a diameter <350 nm in the structure of ZnO completely changing its hexagonal*

<sup>1</sup> Escuela de Ciencias Exactas e Ingeniería. Universidad Sergio Arboleda. Calle 74 n 14-14. Bogotá, Colombia.  
E-mail: monica.moya@usa.edu.co

<sup>2</sup> Departamento de Física Aplicada. Universidad Politécnica de Valencia. Cami de Vera s/n 460221. Valencia, España.  
E-mail: bmari@fis.upv.es; mmollar@fis.upv.es

\* Autor de correspondencia

*shape. The response of optical properties in the hybrid ZnO films / N719, proved to be found two peaks of absorption in the spectrum, 340 nm and 660 nm when a metal-X adheres to the structure of ZnO.*

*Keywords: Cathodic electrodeposition, ZnO/N719, thin films, nanopores films, growth mechanism.*

## INTRODUCCIÓN

Las nanoestructuras ZnO, como material semiconductor han sido consideradas de gran interés para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [1], emisores de luz [2-4] y en dispositivos para la transformación de la energía como las Células Solares Sensibilizadas con Colorantes (DSSC) [5-9]. El ZnO, ha sido reconocido por sus propiedades catalíticas, eléctricas, químicas y fotoquímicas. Así mismo, se caracteriza porque a temperaturas elevadas incrementa la propiedad de fotoluminiscencia [10]. Tiene una banda prohibida de 3,37 eV a temperatura ambiente y una energía de enlace de excitón de 60 meV que asegura una emisión de electrones en la región del espectro de luz Ultra Violeta (UV) [11-13]. Diversas técnicas electroquímicas son utilizadas para la obtención y crecimiento de nanoestructuras que dan paso a la formación de películas delgadas de ZnO, algunas como Evaporación Reactiva y Asistida por Iones, Ablación Láser, Pirólisis por Pulverización [14], Procesamiento Sol-Gel [15], Deposición Química de Vapor [16], Pulverización Catódica [17] y Electrodeposición Catódica (ECD) [18]. El ZnO es un semiconductor de bajo costo tipo-n y sus cristales pueden describirse como planos alternos compuestos tetraédricamente coordinados por iones de  $O^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  agrupados a lo largo del eje-c [19]. En los últimos años, los investigadores se han esforzado por incrementar las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores con el fin de obtener altas eficiencia de conversión de energía. Hasta el momento, se ha podido conseguir una eficiencia de conversión del 7.11% al 8.35% [20] al adicionar colorantes orgánicos en la estructura del semiconductor como también, al dopar el semiconductor con compuestos como indio (In) y magnesio (Mg).

Sin embargo, no todos los colorantes al ser adheridos a la estructura del ZnO pueden generar altas eficiencias de conversión. Esto se debe al bajo nivel de movilidad del electrón y al nivel de energía apropiado que provoque la transferencia de un electrón desde el orbital molecular ocupado

más alto (HOMO) del sensibilizador, a su menor orbital molecular desocupado (LUMO). En las últimas décadas alcanzar la máxima eficiencia en conversión de energía se ha vuelto un reto para los investigadores que ha dado paso a la obtención de diversos materiales como el Arsenuro de Galio (GaAs) o polímeros reportando altas respuestas de voltaje 1,8 V y 1,36 V [21-22]. También, se ha investigado en la síntesis de compuestos como cobre, indio, galio y selenio (CIGS) por tener una banda prohibida (GAP) de 1,1 eV [23-24],  $CuInSe_2$  reportando que puede incrementar su ancho de banda entre 1,0 eV y compuestos como  $CuGaS_2$  reportan que es posible incrementar el ancho de banda a 2,4 eV [25]. En este trabajo, reportamos cómo es posible obtener películas delgadas de ZnO/ N719 sintetizado a través de la técnica de electrodeposición catódica. Esta técnica de deposición presenta ventajas interesantes como la baja temperatura de síntesis del compuesto, una alta adhesión de las películas sobre los sustratos, y una alta tasa de deposición. El estudio de fotocorriente demostró que es posible obtener una eficiencia de absorción del 4% utilizando una estructura de DSSC (Figura 1) y un solución redox de yoduro/triioduro ( $I^-/I_3^-$ ) siempre y cuando el semiconductor sea sumergido en una disolución con colorante a una concentración adecuada.



Figura 1. Estructura de las DSSC utilizando ZnO/ Colorante.

## PROCESO EXPERIMENTAL

El proceso de ECD se llevó a cabo en una celda con tres electrodos que contenía: un cátodo, sustrato de vidrio conductor FTO, con una resistencia de  $\sim 10 \Omega/\square$ , un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se realizaron dos

disoluciones de baños electroquímicos diferentes para cada caso. La primera disolución se utilizó para la obtención de películas de ZnO y la segunda disolución fue utilizada para la obtención de películas de ZnO/colorante. La primera disolución contenía una mezcla de 0.1 M de cloruro de potasio (KCl) y  $5 \times 10^{-3}$  M de cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ). La segunda disolución contenía 0.1 M de cloruro de potasio (KCl),  $5 \times 10^{-3}$  M de cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y una óptima concentración del colorante eosin-Y (EY) que fue resultado de previos estudios [26]. La disolución fue burbujeada constantemente con oxígeno ( $\text{O}_2$ ) a una velocidad de flujo de volumen de 200 mL/min y agitada durante todo el tiempo de depósito con una barra magnética para facilitar la difusión de oxígeno. Después del proceso de depósito, las películas delgadas de ZnO y ZnO/colorante fueron secadas a temperatura ambiente. Antes del proceso de depósito, las láminas de FTO fueron lavadas con acetona y seguidamente con etanol por 15 minutos en un baño de ultrasonidos, una vez terminado el proceso fueron limpiadas con agua destilada y secadas a temperatura ambiente. El espesor alcanzado para las películas de ZnO es  $\sim 700$ -850 nm y para las películas de ZnO/Eosin-Y es  $\sim 900$ -960 nm. El electrodeposición fue llevado a cabo bajo un potencial de -0,9 V para un sustrato con un área de 1,17 cm<sup>2</sup>, utilizando un potencióstato Autolab. La temperatura del baño electroquímico fue 80°C controlada con un termostato. Después del depósito las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y fueron sumergidas en una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) con un pH  $\approx 10,5$  por un tiempo determinado, en donde las moléculas de EY fueron retiradas de la película. La re-sensibilización de las nuevas películas de ZnO/N719 fue obtenida mediante la inmersión en una disolución de N719 con diferentes concentraciones para su caracterización.

## CARACTERIZACIÓN

La caracterización estructural de las películas de ZnO/N719 fue realizada mediante Difracción de Rayos x (XRD), usando un difractor Rigaku Ultima IV en la configuración  $\theta$ -2 $\theta$  con un anticátodo de cobre (CuK, 1,54184 Å). La caracterización morfológica fue llevada a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL\_JSM6300 operado a 10 kV. El estudio fotoelectroquímico se realizó en una celda de tres electrodos convencional, formada por la película

delgada de ZnO/N719 como el electrodo de trabajo, sistema de iluminación desde el lado del FTO, un contraelectrodo de platino (Pt), y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en una disolución de electrolito de 0,1 M de KCl. La fotocorriente se midió usando un potencióstato/galvanostato Autolab. El tiempo de iluminación del electrodo se controla mediante un obturador mecánico automático, con un tiempo de iluminación de 10 s de diseño propio del laboratorio. Todas las mediciones se realizaron utilizando 0,05V en donde la corriente en oscuridad era insignificante. Así mismo las mediciones de transmitancia óptica se realizaron utilizando una lámpara de deuterio-halógeno Ocean Optics DT-MINI-2-GS en asociación con un espectrómetro de 500-nm acoplado a un detector CCD backthinned optimizado para el rango UV-Vis.

## RESULTADOS

### Estudios SEM estructura de las nanopelículas

La Figura 2 muestra las micrografías SEM de la nanoestructura de las películas híbridas de a) ZnO/Eosin-Y y b) ZnO/N719. La comparación de las dos estructuras híbridas muestra que las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y (Figura 2a) forman una morfología mesoporosa que cubre la estructura hexagonal del ZnO. Así mismo, se puede observar algunas grietas existentes formando agrupación de islas de película de ZnO/Eosin-Y, esto puede ocasionar corto circuitos que permiten la recombinación de los pares hueco-electrón disminuyendo el rendimiento en gran medida de la película.

Sin embargo, las películas híbridas de ZnO/N719 (Figura 2b) muestran una superficie continua y homogénea, esto puede ser debido a que las moléculas del colorante N719 son adsorbidas por la estructura porosa hueca de ZnO/Eosin-Y al ser sometidas a la des-absorción del colorante en la disolución de NaOH, indicando un aumento de la superficie porosa. Del mismo modo, es posible incrementar el flujo de electrones sobre toda la superficie debido a su nueva morfología porosa que permite un mejor contacto entre el colorante y la capa del semiconductor de ZnO aumentando la repuesta de corriente en la película delgada. Esta nueva morfología ZnO/N719 muestra la formación de gránulos de diferentes tamaños que varían desde los 120 nm sobrepasando los 530 nm de diámetro.

Esta morfología puede ser obtenida cuando las películas de ZnO son inmersas en una disolución de  $[N719] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , durante 12 horas interrumpidas. Esta coloración homogénea es debida a que los grupos carboxílicos (COOH) del colorante forman un enlace con la superficie de la estructura de ZnO (Figura 2b).

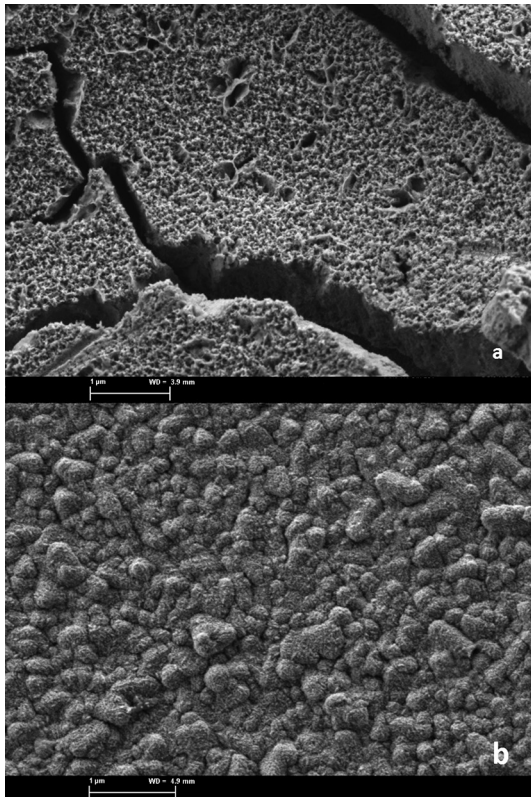


Figura 2. Micrográficas de las películas de ZnO/Colorante obtenidas por dos métodos diferentes. a) ZnO/Eosin-Y y b) ZnO/N719.

La Figura 3 muestra los espectros de absorción de las películas de ZnO/Eosin-Y (Figura 3 a) y ZnO/N719 (Figura 3b). Se puede observar un pico de máxima absorción situado en 530 nm correspondiente a las películas de ZnO/Eosin-Y desplazado hacia el rojo. Mientras que el pico de absorción de las películas de ZnO/N719 tiende a desplazarse hacia el azul, ubicándose en 480 nm aproximadamente. Así mismo, este fenómeno es visible en la respuesta de fotocorriente de la películas híbridas, como se puede apreciar en la Figura 4.

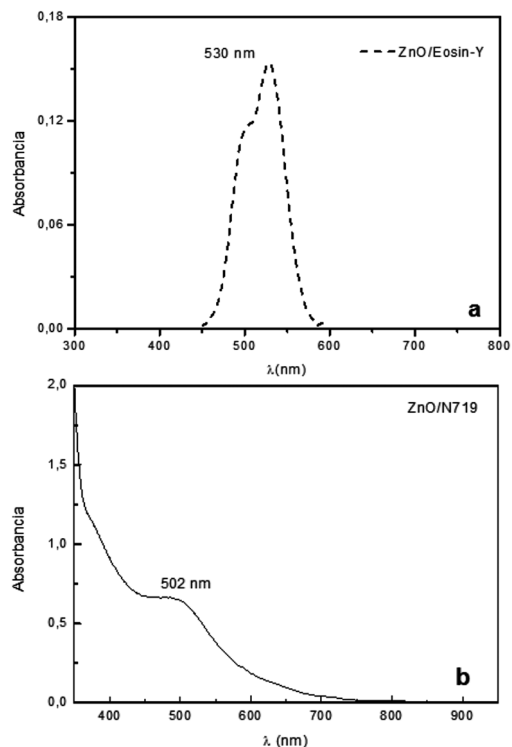


Figura 3. Espectros de absorción de las películas de ZnO/colorante. a) ZnO/Eosin-Y y b) ZnO/N719.

Los espectros de fotocorriente de las películas de ZnO/colorante son mostrados en la Figura 4. Se puede apreciar la fotocorriente en situaciones de luz-oscuridad sobre las películas de ZnO/Eosin-Y (a) donde los estados del colorante son elevados, en relación con su estado fundamental del mismo. De esta forma, las partículas del colorante pueden ser sometidas a una reducción cuando el colorante cede el electron al ZnO [27-29]. La forma oxidada del electrolito migra al cátodo donde este acepta el electrón generando una respuesta en fotocorriente. Se puede decir que la adherencia del colorante a la superficie de semiconductor es un prerequisite para este mecanismo de degradación en la fotosensibilización. Así mismo, este colorante puede ser estabilizado contra la fotodegradación de las nanopartículas de semiconductores utilizando un recubrimiento inerte como el sulfonato de poliestireno [30-33]. En ausencia de luz, esta recombinación se observa directamente en un pequeño pico catódico, lo que sugiere, que se ha realizado una descarga de la carga superficial positiva por el

electrodo. Mientras que las películas de ZnO/N719 (b) muestran una sensibilización del colorante con una respuesta de menor intensidad de corriente a lo largo del tiempo. También, es posible observar el efecto catódico producido con la ausencia de luz. La respuesta de fotocorriente muestra un pico catódico con un incremento aproximadamente de  $2,5 \times 10^{-5}$  A, debido a la presencia de fotones en la estructura del semiconductor.

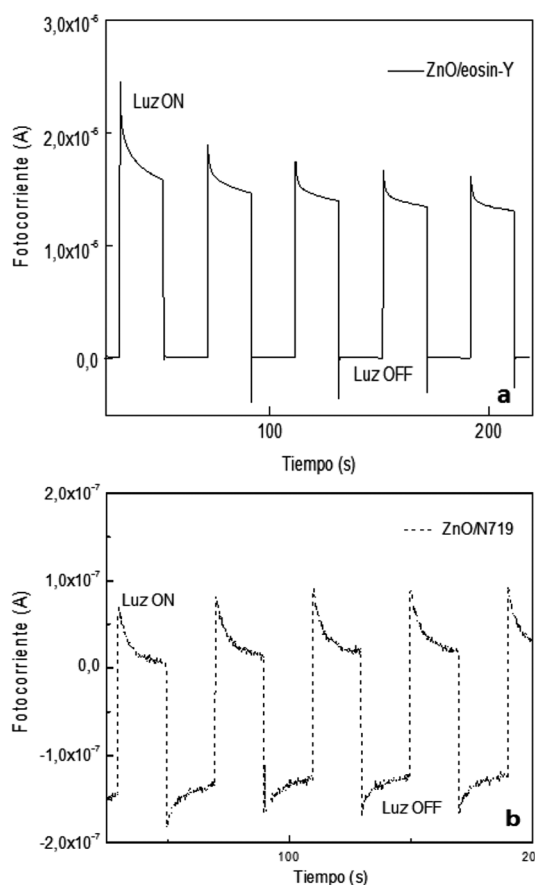


Figura 4. Medidas de fotocorriente de las películas de ZnO/colorante mediante la técnica de electrodeposición catódica. ZnO/Eosin-Y (a) y ZnO/N719 (b) bajo iluminación de luz blanca.

### CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un análisis óptico de las películas híbridas de ZnO utilizando los colorantes Eosin-Y y N719 depositados mediante la técnica de electrodeposición catódica. Se establecieron las

condiciones óptimas de crecimiento para cada uno de los colorantes de las películas híbridas formando la nanoestructura de ZnO/Colorante que permitieron obtener una respuesta en fotocorriente de  $2,5 \times 10^{-5}$  A para las películas de ZnO/Eosin-y y para las películas de ZnO/N719 de  $1,25 \times 10^{-5}$  A. El estudio de absorbancia de las películas demostró que los colorantes tienen un rango de absorción entre 400 nm y 600 nm óptimo para la creación de películas híbridas. Las micrografías SEM demostraron que la nueva morfología de las nanoestructuras es completamente dependiente de la concentración del colorante y de la temperatura de depósito. También demostró, que la nueva morfología obtenida es completamente diferente a las de las películas de ZnO. Se puede demostrar que la técnica de electrodeposición catódica es una herramienta poderosa para producir películas delgadas de ZnO/Colorantes altamente conductoras. Los resultados de estos estudios, abre la posibilidad de utilizar estas películas para la fabricación de Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes (DSSC) a un bajo costo mediante el uso de diferentes disoluciones de redox que ayuden a incrementar su eficiencia de conversión de luz solar.

### REFERENCIAS

- [1] Z.L. Wang. "Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications". J. Phys. Condens. Matter. Vol. 16, pp. 829-R858. 2004. ISSN: 1361-648X. DOI: 10.1088/0953-8984/16/25/R01
- [2] J.-H. Lim, C.-K. Kang, K.-K. Kim, I.K. Park, D.-K. Hwang and S.-J. Park. "UV Electroluminescence Emission from ZnO Light-Emitting Diodes Grown by High-Temperature Radiofrequency Sputtering". Adv. Mater. Vol. 18, pp. 2720-2724. 2006. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.200502633
- [3] Tang, X., Li, G. & Zhou and S. "Ultraviolet Electroluminescence of Light-Emitting Diodes Based on Single n-ZnO/p-AlGaIn Heterojunction Nanowires". Nano Lett. Vol. 13, pp. 5046-5050. 2013. ISSN: 1530-6992. DOI: 10.1021/nl401941g
- [4] Y.P. Hsieh, Hsin-Yi Chen, Ming-Zhang Lin, Shu-Chia Shiu, Mario Hofmann, Ming-Yau Chern, Xiaoting Jia, Ying-Jay Yang, Hsiu-Ju Chang, Hsuan-Ming

- Huang, Shao-Chin Tseng, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, Ching-Fuh Lin, Chi-Te Liang and Yang-Fang Chen. "Electroluminescence from ZnO/Si-Nanotips Light-Emitting Diodes". *Nano Lett.* Vol. 9, pp. 1839-1843. 2009. ISSN: 1530-6992. DOI: 10.1021/nl803804a.
- [5] B. O'Regan and M. Grätzel. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films". *Nature.* Vol. 353, pp. 737-740. 1991. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/353737a0.
- [6] M.K. Nazeeruddin, A. Kay. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Miüller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel. "Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes". *J Am Chem Soc.* Vol. 115, pp. 6382-6390. 1993. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00067a063
- [7] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L.Y. Han. "Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%". *Jpn J Appl Phys.* Vol. 45, pp. L638-L640. 2006. ISSN: 1742-6596. DOI: 10.1143/JJAP.45.L638
- [8] A.J. Frank, N. Kopidakis and J. Van de Lagemaat. "Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties". *Coor Chem Rev.* Vol. 248, pp. 1165-1179. 2004. ISSN: 0010-8545 DOI: 10.1016/j.ccr.2004.03.015
- [9] P.V.V. Jayaweera, A.G.U. Perera and K. Tennakone. "Why Gratzel's cell works so well. *Inorg*". *Chim Acta.* Vol. 361, pp. 707-711. 2008. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2007.05.030
- [10] J. Yang. "A Harsh Environment Wireless Pressure Sensing Solution Utilizing High Temperature Electronics" *Sensors.* Vol. 13, pp. 2719-2734. 2013. ISSN: 1424-8220 DOI: 10.3390/s130302719
- [11] X. Li and Y. Wang. "Structure and photoluminescence properties of Ag-coated ZnO nano-needles". *J. Alloys Compd* Vol. (509)19, pp. 5765-576. 2011. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.118
- [12] V. Srikant and D.R. Clarke. "On the optical band gap of zinc oxide". *J. Appl. Phys.* Vol. 83, pp. 5447-5451. 1998. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.367375
- [13] S. Pyne, G.P. Sahoo, D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, S Samanta and A Maity. "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy". Vol. 93, pp. 100-105. 2012. ISSN: 1386-1425.
- [14] Y.T. Strome, S.J. Kim, A. Cartwright and W.A. Anderson. "Annealing studies on zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering". *J. of Electronic Materials.* Vol. 37, pp. 76499. 2008. ISSN: 0361-5235. DIO: 10.1016/S0042-207X(01)00323-2
- [15] W.H. Luo, T.K. Tsai, J.C. Yang, W.M. Hsieh, C.H. Hsu and J.S. Fang. "Enhancement in conductivity and transmittance of zinc oxide prepared by chemical bath deposition". *J. of Electronic Materials.* Vol. 38, pp. 2264-9. 2009. ISSN: 0361-5235. DOI: 10.1007/s11664-009-0900-6
- [16] Y. Kokubun, H. Kimura and S. Nakagomi. "Preparation of ZnO thin films on sapphire substrates by sol-gel method". *Japanese Journal of Applied Physics* 42. Vol. 2(8A), pp. L904-6. 2003. ISSN: 1347-4065. DOI: 10.1143/JJAP.31.L762
- [17] Y. Lee, H. Kim and Y. Roh. "Deposition of ZnO thin films by the ultrasonic spray pyrolysis technique". *Japanese J. of Applied Physics* 40. Vol. 1(4A), pp. 2423-8. 2001. ISSN: 1347-4065. DOI: 10.1143/JJAP.40.2423
- [18] B. Marí, M. Moya, K.C. Singh, M. Mollar, P. Placios, E. Artacho and P. Wahnón. "Characterization of electrodeposited zinc oxide/tetrasulphonatedcopper phthalocyanines (ZnO/Ts-CuPc) hybrid films and their photoelectrochemical properties". *Journal of Electroanalytical Chemistry.* Vol. 653 (1-2), pp. 86-92. 2011. ISSN: 1556-276X. DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.12.023
- [19] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ipa, Y.W. Heoa and T. Steinerb. "Recent progress in processing and properties of ZnO". *Mater. Sci.* Vol. 50, pp. 3-32. 2003. ISSN: 0749-6036. DOI: 10.1016/S0749-6036(03)00093-4
- [20] J. Zhu, D. Yang, Z. Yin, Q. Yan, H. Zhang. "Graphene and graphene-based materials for energy storage applications". *Nanomaterials for Energy and Water Management.* Vol. 10, pp. 3480-3498. 2014. ISSN: 1613-6829. DOI: 10.1002/sml1.201303202

- [21] S. Ito, I.M. Dharmadasa, G.J. Tolan, J.S. Roberts, G. Hill, H. Miura, J.-H. Yum, P. Pechy, P. Liska, P. Comte and M. Grätzel. "High-voltage (1.8V) tandem solar cell system using a GaAs/ Al<sub>x</sub>Ga(12X). "As graded solar cell and dye-sensitized solar cells with organic dyes having different absorption spectra". Sol. Energy. Vol. 85, pp. 1220-1225. 2011. ISSN: 0038-092X DOI: 10.1016/j.solener.2011.02.024
- [22] I. Brudera, M. Karlsson, F. Eickemeyera, J. Hwanga, P. Erka, A. Hagfeldt and J. Weisc, N. Pschirera. "Efficient organic tandem cell combining a solid state dye-sensitized and a vacuum deposited bulk heterojunction solar cell". Sol. Energ. Mat. Sol. Vol. 93, 1896-1899. 2009. ISSN: 0927-0248. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.05.020
- [23] P. Liska<sup>1</sup>, K.R. Thampi, M. Grätzel, D. Brémaud, D. Rudmann, H.M. Upadhyaya and A.N. Tiwari. "Nanocrystalline dye-sensitized solar cell/copper indium gallium selenide thin-film tandem showing greater than 15% conversion efficiency". Appl Phys. Lett. Vol. 88, pp. 203103-3. 2006. ISSN: 1742-6596. DOI: 10.1063/1.2203965
- [24] S. Wenger, S. Seyrling, A. Tiwari and M. Gratzel. "Fabrication and performance of a monolithic dye-sensitized TiO<sub>2</sub>/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film tandem solar cell". Appl Phys. Vol. 94, pp. 173508-3. 2009. ISSN: 1742-6596. DOI: 10.1063/1.3125432.
- [25] S. Siebentritt. "Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells". Thin Solid Films. Vol. 403, pp. 1-8. 2002. ISSN: 0040-6090 DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01525-5
- [26] M. Moya, B. Marí, M. Mollar. "Electrodeposition of hybrid ZnO/organic dye films". Phys. Status Solidi. Vol. 8, pp. 1744-1748. 2011. ISSN: 1610-1642. DOI: 10.1002/pssc.201000095
- [27] G. Xiangdong, L. Xiaomin, Y. Weidong. "Preparation and characterization of highly oriented ZnO film by ultrasonic assisted silar method". J. of Wuhan University of Technology Materials Science. Vol. 20, pp. 23-26. 2005. ISSN: 1993-0437 DOI: 10.1007/BF02835019
- [28] V. Shelke, B. Sonawane, M. Bhole and D. Patil. "Electrical and optical properties of transparent conducting tin doped ZnO thin films". J. of Materials Science: Materials in Electronics". Vol. 23, pp. 451-456. 2012. ISSN: 1573-482X. DOI: 10.1007/s10854-011-0462-2
- [29] T. Yen, D. Strome, S.J. Kim, A. Cartwright and W. Anderson. "Annealing studies on zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering". J. of Electronic Materials". Vol. 37, pp. 764-769. 2008. ISSN: 1543-186X. DOI: 10.1007/s11664-007-0357-4
- [30] W.H. Luo, T.K. Tsai, J.C. Yang, W.M. Hsieh, C.H. Hsu and J.S. Fang. "Enhancement in conductivity and transmittance of zinc oxide prepared by chemical bath deposition". J. of Electronic Materials. Vol. 38, pp. 2264-2269. 2009. ISSN: 1543-186X. DOI: 10.1007/s11664-009-0900-6
- [31] Li- Wei Sun, Han- Qiao Shi, Wan- Nan Li, Hong-Mei Xiao, Shao-Yun Fu and Xing- Zhong Cao. "Lanthanum-Doped ZnO Quantum Dots with Greatly Enhanced Fluorescent Quantum Yield". J. Mater. Chem. Vol. 22, pp. 8221-8227. 2012. ISSN: 1364-5501. DOI: 10.1039/C2JM00040G
- [32] M.H. Zheng, X. Chen, Y. Chen and L. Kun. "Response of Anaerobic Granular Sludge to a Shock Load of Zinc Oxide Nanoparticles During Biological Wastewater Treatment". Environ. Sci. Technol. Vol. 46, pp. 5997-6003. 2012. ISSN: 1520-5851. DOI: 10.1021/es300616a
- [33] H. Wang, D. Wingett, M.H. Engelhard, K. Feris, K.M. Reddy, P. Turner, J. Layne, C. Hanley, J. Bell, D. Tenne, C. Wang and A. Punnoose. "Fluorescent Dye Encapsulated ZnO Particles with Cell-Specific Toxicity for Potential Use in Biomedical Applications". J. Mater. Sci.: Mater. Med. Vol. 20, pp. 11-22. 2009. ISSN: 1573-4838. DOI: 10.1007/s10856-008-3541-z