



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias de la Electrónica



LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

**“Estudio y Fabricación del Nanocomposito Híbrido
(PVA/NAs-Ag/TiO₂) como Electrodo Conductor
Transparente (ECT)”**

Tesis presentada por:

Paola Castolo Arellano

Para obtener el grado de:

Licenciada en Ingeniería en Energías Renovables

Directoras:

Dra. Dulce Natalia Castillo López

Dra. Luz del Carmen Gómez Pavón

Puebla, Pue., a 13 de junio de 2022

Agradecimientos

A mi mamá, Liz y a mi papá, Roberto.

A mis hermanas, Gaby y Sofia.

A mis tíos, Mago y Eliseo.

A toda mi familia, amistades y seres queridos que me han mostrado su apoyo y cariño durante todo este tiempo.

A la Dra. Dulce Natalia, que como su nombre lo dice, además de ser una gran docente y asesora, es una persona generosa y atenta, a quien le agradezco que me haya abierto las puertas de su cubículo para que yo fuera a despejar mis dudas y seguir trabajando en mi tesis, así como ofrecerme su apoyo, aún fuera del ámbito académico.

A la Facultad de Ciencias de la Electrónica y demás instituciones de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla que, en conjunto, hicieron posible la realización de este trabajo de estudio al brindarme las instalaciones, equipo, herramientas y material necesario y así, retribuir y aportar un poco más de conocimiento sobre lo que he aprendido a lo largo de mi formación universitaria.

Dedicatoria

A quienes me han visto crecer desde mis primeros pasos, quienes me han visto tropezar, caerme y hundirme incontables veces, pero que, a pesar de todo, siempre han sabido entregarme su apoyo y amor incondicional para que pueda levantarme y seguir adelante en mi camino. A quien me ha enseñado que, aunque las cosas se pongan más difíciles que nunca, el amor que existe dentro de uno mismo; hacia ti, tus seres queridos y lo que amas, siempre será la fuerza más grande que te ayudará a resolver cualquier situación que se te presente. A quien aún a pesar de sus heridas y conflictos internos, ha hecho un gran esfuerzo por querernos y que no nos haga falta lo necesario para que podamos cumplir todas nuestras metas y objetivos en la vida.

A quienes han sido mis compañeras y amigas de toda la vida y que me han mostrado que las mujeres somos capaces de lograr todo lo que nos propongamos. A quien desde pequeñas me ha regalado momentos de risas, pero también llenos de reflexión y aprendizaje y que, a pesar de nuestras diferencias, siempre nos hemos respaldado y encontrado el momento para darnos un abrazo. A mi pequeña, quien ha sido para mí un símbolo de alegría, amor y esperanza y que, me ha demostrado que también hay mucho que podemos aprender y realizar, aunque pensemos que ya hemos madurado.

A quienes yo considero también como mis padres, quienes a través del tiempo han sabido orientarnos, apoyarnos y abrirnos las puertas de su casa, quienes han estado presentes en los momentos más importantes de mi vida, demostrando cuanto nos quieren cada que tienen la oportunidad.

A quienes se han convertido en mi segunda familia, en quienes he encontrado una amistad sincera y que, a pesar de no coincidir todo el tiempo y de la distancia, hemos compartido momentos únicos y que han sabido escucharme, animarme y mostrarme de muchas formas que verdaderamente valoran mi compañía.

A quienes por alguna razón o por las circunstancias que se presentaron, no pudieron seguir conmigo hasta este punto, les agradezco todo el apoyo y cariño que me mostraron en su momento y que, aunque tal vez ahora vamos por caminos diferentes, guardan en mi corazón un lugar especial por todo lo que aprendí y viví a su lado y siempre que lo necesiten, estaré aquí para ustedes.

A quienes me cuidan y apoyan desde el cielo. Su amor siempre me ha hecho y seguirá haciendo muy fuerte.

A quienes, con su presencia peluda de cuatro patas, me han alegrado mis días y dado consuelo cada que lo necesito.

A quienes, con sus mensajes y su música, me han hecho emocionarme, motivarme día con día y me han hecho seguir creyendo en la humanidad. A quienes me enseñaron que al final del día, soy un ser humano que comete errores, pero que debo aferrarme a mis sueños y que siempre puedo volver a intentarlo. A quienes, a pesar de hablar un idioma completamente nuevo y distinto para mí, se convirtieron en otro rayo de luz en medio de la oscuridad y que me enseñaron a abrazarme a mí misma y amarme tal y como soy.

Destino. El destino es un obsequio, algunos pasan toda su vida llevando existencias de desesperación silenciosa, no descubren que en verdad lo que se siente como un peso que hace presión sobre nuestros hombros es en realidad el sentido de propósito que nos eleva a mayores alturas. Nunca olviden que el miedo es solo el precursor del valor y que luchar y triunfar al estar frente al miedo es lo que significa ser un héroe. No piense, séalo.

- "Trollhunters", Guillermo del Toro (2016)

Puede que ayer cometiera un error, pero el yo de ayer sigue siendo yo. Soy quien soy hoy, con todos mis defectos. Mañana puede que sea un poco más sabia/o y esa/e también soy yo. Estos defectos y errores son lo que soy, conformando las estrellas más brillantes de la constelación de mi vida. He llegado a quererme por lo que fui, por lo que soy y por lo que espero llegar a ser. Me gustaría preguntarte, ¿cuál es tu nombre? ¿qué te emociona y hace latir tu corazón? Encuentra tu nombre, encuentra tu voz, expresándote a tu manera y hablando por ti misma/o.

- Discurso de BTS en la Asamblea General de la ONU (2018)

Cuando te esfuerzas al máximo, pero no lo consigues. Cuando consigues lo que quieres, pero no lo que necesitas. Cuando te sientes tan cansado, pero no puedes dormir. Atascado en reversa.

Las luces te guiarán a casa, encenderán tus huesos y trataré de arreglarte.

- Fix You - Coldplay (2005)

Por siempre, seremos jóvenes. Bajo la lluvia de pétalos de flores, corro tan perdido en este laberinto. Incluso cuando me caiga y me lastime, correré sin cesar hacia mi sueño.

- Epilogue: Young Forever - BTS (2016)

Resumen

La nanociencia es un campo de estudio que ha mostrado un notable desarrollo durante las últimas décadas y, por lo tanto, se ha ido consolidando al participar de manera conjunta con otras disciplinas como lo son la ciencia y tecnología de materiales, electrónica, biología, medicina, entre otras. En el mismo eje, se introducen conceptos como nanoestructuras, que nos permiten comprender el funcionamiento básico de estos objetos, los cuales están en una escala de 1-100 nm y que, por ello, presentan propiedades fisicoquímicas destacables que les confiere un enorme potencial para su aplicación en diferentes áreas; además, se nos otorga un conjunto de herramientas con las que es posible trabajar estos materiales a escala nanométrica denominado nanotecnología.

De esta forma, en el presente trabajo de investigación, se establece una relación entre el campo de energías renovables y la nanotecnología, al aplicar esta última para el estudio, desarrollo y fabricación de electrodos conductores transparentes (ECTs) flexibles a base de nanoalambres de plata (NAs-Ag) para su posible aplicación en celdas fotovoltaicas (FV). Se lleva a cabo el método de síntesis para la obtención de los NAs-Ag por el método Poliol. Se realiza la fabricación de los ECTs, con el método conocido como *drop-casting*, aplicando el compuesto polimérico polivinilacetato (PVA) como matriz, el cual le otorgará una mayor transparencia y flexibilidad al electrodo nanoestructurado. Asimismo, se consideran las técnicas de caracterización como lo son la espectroscopía UV-VIS, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y el método de dos puntas, las cuales permiten asegurar la obtención de estos nanoalambres, así como la observación y posterior análisis de sus características morfológicas, ópticas y eléctricas, que guiará a un mejor estudio y entendimiento para su aplicación.

De esta manera, se logra fabricar nanocompositos híbridos variando la cantidad de NAs-Ag (6 y 12 gotas), manteniendo la misma cantidad de PVA y TiO₂. Se establece un acuerdo importante entre la transmitancia y resistencia de cuadro, que es fundamental tener en consideración en la fabricación de los ECTs. Se concluye que el ECT con menor cantidad de NAs-Ag (6 gotas) tiene una mejor respuesta y representa un buen punto de partida para su aplicación funcional y eficiente como ECT en celdas FV. Así también, se evidenció que al adicionar TiO₂ al nanocomposito (PVA/NAs-Ag) resulta favorecedor para los parámetros requerido por los ECTs, presentando valores de hasta 86.23% de transmitancia y 21.6 Ω /cuadro.

Palabras clave: Electrodo conductor transparente (ECT), nanocomposito, nanoalambres de plata (NAs-Ag), transmitancia, absorbancia, resistencia de hoja.

Índice General

Resumen	1
Índice General	2
Índice de Figuras	4
CAPÍTULO 1. Introducción y Marco Teórico.....	6
Introducción	6
Justificación	7
Objetivos	7
Objetivo general	7
Objetivos específicos.....	8
Hipótesis.....	8
Marco Teórico.....	8
1.1 Electroodos Conductores Transparentes (ECTs)	8
1.1.1 Definición.....	8
1.1.2. Parámetros más importantes.....	9
1.1.3 Aplicaciones	9
1.1.3.1. Celdas fotovoltaicas	10
1.2. Nanotecnología.....	12
1.2.1. Nanomateriales	13
1.2.1.1. Nanomateriales metálicos	14
1.2.1.2. Nanoalambres de plata (NAs-Ag).....	16
1.2.2. Síntesis de Nanomateriales.....	18
1.2.3. Aplicaciones	19
1.2.4. Nanocompositos	20
CAPÍTULO 2. Desarrollo Experimental y Caracterización	22
2.1. Síntesis de NAs de Plata (NAs-Ag).....	22
2.2. Fabricación del nanocomposito PVA/NAs-Ag/TiO ₂	26
2.3. Caracterización	28
2.3.1. Espectrofotómetro UV-Vis.....	28
2.3.2. SEM	30
2.3.3. Método de dos puntas.....	31
CAPÍTULO 3. Resultados y Discusión	34
Caracterización morfológica	34
Caracterización óptica	37
Caracterización eléctrica	43

Caracterización mecánica.....	45
CAPITULO 4. Conclusiones.....	47
Trabajo futuro	49
Bibliografía	50

Índice de Figuras

Figura 1.1. ECT hecho a base de un sustrato de vidrio recubierto con ITO.....	9
Figura 1.2. Aplicaciones antiguas y recientes de los ECTs.....	10
Figura 1.3. Espectro electromagnético de radiación solar.....	11
Figura 1.4. Porcentaje de aprovechamiento energético de la radiación solar por las celdas FV.....	11
Figura 1.5. Diagrama de la estructura de una celda fotovoltaica.....	12
Figura 1.6. La nanotecnología es un campo multidisciplinario científico de reciente y creciente interés que se compone de diversas ramas de estudio.....	13
Figura 1.7. Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones.....	15
Figura 1.8. Resonancia de plasmón superficial localizada (RPSL).....	16
Figura 1.9. Micrografía de nanoalambres de plata (NAs-Ag) realizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	17
Figura 1.10. Dos enfoques principales de la síntesis nanomateriales.....	18
Figura 1.11. Aplicaciones actuales de los nanomateriales.....	20
Figura 1.12. Esquema básico de un nanocomposito.....	21
Figura 2.1. Diagrama ilustrativo del proceso de formación de los NAs-Ag por el método Poliol.....	23
Figura 2.2. Etapas del cambio de coloración de la solución durante la síntesis de los NAs-Ag.....	24
Figura 2.3. Esquema de bloques e imágenes del proceso de síntesis de NAs-Ag.....	25
Figura 2.4. Esquema de bloques e imágenes del proceso de lavado de NAs-Ag.....	25
Figura 2.5. Esquema de fabricación del nanocomposito (PVA/NAs-Ag/TiO ₂) por el método de drop-casting.....	27
Figura 2.6. Esquema de bloques del proceso de fabricación por drop-casting.....	27
Figura 2.7. Diagrama de los componentes principales del espectrofotómetro UV-Vis.....	28
Figura 2.8. Espectrofotómetro UV-VIS-NIR CARY-5000 empleado para la caracterización óptica.....	29
Figura 2.9. Preparación de muestras para UV-VIS.....	29
Figura 2.10. Diagrama de configuración del SEM y su funcionamiento básico.....	30
Figura 2.11. Preparación de muestras con la solución de NAs-Ag para SEM.....	31
Figura 2.12. SEM JSM-6610 marca Joel empleado para la caracterización morfológica.....	31
Figura 2.13. Diagrama ilustrativo del método dos puntas.....	33
Figura 2.14. Realización de la caracterización eléctrica por el método de dos puntas.....	33
Figura 2.15. Multímetro marca BKPRECISION (2706B) empleado para la caracterización eléctrica.....	33
Figura 3.1. Imagen SEM de la solución de NAs-Ag sintetizada sucia.....	35
Figura 3.2. Imagen SEM de la solución de NAs-Ag sintetizada limpia.....	35
Figura 3.3. Histograma de diámetros de los NAs-Ag sintetizados.....	36
Figura 3.4. Imagen SEM del corte transversal de la película nanocomposita PVA/NAs-Ag donde se observa su grosor (6 gotas de NAs-Ag).....	36
Figura 3.5. Imagen SEM del corte transversal de la película nanocomposita PVA/NAs-Ag donde se aprecia la red aleatoria de NAs-Ag (6 gotas de NAs-Ag).....	37
Figura 3.6. Absorbancia (RPSL) de los NAs-Ag sucios.....	39

Figura 3.7. Absorbancia (RPSL) de los NAs-Ag limpios.	40
Figura 3.8. Comparación de absorbancia de los NAs-Ag.	40
Figura 3.9. Transmitancia de la película nanocomposita NAs-Ag/PVA como ECT (6 gotas de NAs-Ag).	41
Figura 3.10. Transmitancia de la película nanocomposita NAs-Ag/PVA como ECT (12 gotas de NAs-Ag).	41
Figura 3.11. Comparación de transmitancia de la película nanocomposita NAs-Ag/PVA (6 y 12 gotas de NAs-Ag).	42
Figura 3.12. Transmitancia de la película nanocomposita híbrida NAs-Ag/PVA/TiO ₂ como ETC (6 gotas de NAs-Ag).	42
Figura 3.13. Comparación de transmitancia de la película nanocomposita con y sin TiO ₂ (6 gotas de NAs-Ag).	43
Figura 3.14. Transmitancia y resistencia de hoja vs no. de gotas de los ECTs (PVA/NAs-Ag).	44
Figura 3.15. Transmitancia y resistencia de hoja vs. no. de gotas de los ECTs (PVA/NAs-Ag/TiO ₂).	45
Figura 3.16. Pruebas de flexión realizadas con un ángulo de 85° a la película nanocomposita híbrida (PVA/NAs-Ag/TiO ₂).	46
Figura 3.17. Resistencia de hoja vs. no. de flexiones del ECT de la película nanocomposita de PVA/NAs-Ag/TiO ₂ después de las pruebas de flexión.	46

CAPÍTULO 1. Introducción y Marco Teórico.

Introducción

Un campo científico de creciente interés es la nanotecnología por sus prometedoras y amplio campo de aplicaciones. El interés reciente por la nanotecnología apunta no solo a la miniaturización de dispositivos, sino también busca comprender los efectos de la estructura en materiales de dimensiones reducidas a nanoescala (1-100 nm), conocidos como nanomateriales. Estos exhiben propiedades diferentes a las de sus contrapartes a mayor escala, como lo es la escala macro e incluso micro, las cuales son aprovechadas con la finalidad de sintetizar y fabricar nanomateriales funcionales [1]. En particular, las nanoestructuras metálicas (nanopartículas, nanoalambres, nanorodillos, nanopelículas, etc.) principalmente hechas de cobre (Cu), plata (Ag) u oro (Au), han atraído mucha atención debido a sus propiedades dependientes de su tamaño, tales como la conductividad eléctrica, transparencia óptica y flexibilidad mecánica, que en la gran mayoría de sus aplicaciones forman parte de los nanocompositos. Los nanocompositos son una clase de materiales avanzados que están constituidos por una matriz y al menos un material a escala nanométrica, los cuales han sido diseñados con el objetivo de explotar sus llamativas características eléctricas, ópticas, mecánicas y térmicas, con gran potencial de aplicación en los dispositivos optoelectrónicos. [2]

Una de las interesantes aplicaciones de los nanocompositos a base de nanomateriales metálicos, es como electrodos conductores transparentes (ECTs), que son fundamentales para diversos dispositivos electrónicos y ópticos (optoelectrónicos) utilizados en la vida actual, que van desde pantallas planas (por ejemplo, pantallas de cristal líquido o pantallas LED, presentes en televisiones o celulares) y más recientemente, en ventanas inteligentes y componentes electrónicos de nueva generación, como lo son los transistores transparentes. Desde luego, también en dispositivos de generación de energía, como lo son precisamente, las celdas fotovoltaicas. [3]

Los ECTs deben presentar principalmente, una alta transmitancia y una resistencia de cuadro o de hoja baja, siendo actualmente los materiales más competitivos para ECTs comerciales, conocidos como óxidos conductivos, tales como el óxido de indio y estaño (ITO), el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el óxido de zinc dopado con algún elemento donante como el aluminio (AZO). Entre ellos, el ITO es el material que ha alcanzado hasta un 90% de transparencia y una resistencia de hoja menor a 10Ω por cuadro, por lo que tiene una participación en el mercado muy alta (>80%). Sin embargo, la flexibilidad del ITO es nula, lo que limita sus aplicaciones como ECTs para dispositivos de próxima generación, en los cuales se busca implementar una electrónica flexible. Agregando el hecho de que, los compuestos de indio son relativamente tóxicos y estos se están volviendo cada vez más caros debido a su disponibilidad limitada. [3, 4]

Últimamente, se han llegado a investigar los nanocompositos híbridos como una opción en la fabricación de ECTs, el cual, el nanocomposito está combinado con otro tipo de material, esto con la intención de mejorar algunas de las propiedades del dispositivo a fabricar, o entre otras cosas, también con la intención minimizar algunas de las problemáticas que se pueden presentar. Como en el caso de los NAs-Ag en ECTs que presentan baja adhesión en los sustratos comúnmente empleados, rugosidad superficial

e inestabilidad térmica debido al calentamiento por el efecto Joule. Estos factores en conjunto inevitablemente afectan el funcionamiento de estos dentro de los ECTs. Por lo que, se busca pasivar la red de NAs-Ag, empleando ciertos elementos, como lo son óxidos metálicos, entre los cuales típicamente se encuentran el TiO_2 y el ZnO , [5, 6, 7]

Por lo anterior, es deseable estudiar, investigar y desarrollar materiales para ECTs alternativos que sean funcionales, respetuosos con el medio ambiente, con una buena conductividad, buena transparencia y que la flexibilidad no sea una limitante para futuras aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos de próxima generación. El presente trabajo pretende estudiar y fabricar ECTs a base de películas nanocompositas híbridas de PVA/NAs-Ag/ TiO_2 para su posible aplicación en celdas fotovoltaicas, aprovechando así las propiedades mecánicas, ópticas y térmicas de estos innovadores materiales.

Justificación

Los ECTs fabricados a base de películas nanocompositas de NAs-Ag han surgido como una alternativa llamativa a los materiales convencionales para fabricación de ECTs, es decir, los óxidos conductivos transparentes. A diferencia de otros materiales emergentes, como son los nanotubos de carbono (NTC), grafeno y polímero conductores transparentes (PCT), las nanoestructuras metálicas presentan mayor conductividad, debido a su naturaleza metálica, lo cual los hace aún más atractivos para su aplicación como ECT en celdas fotovoltaicas. En particular, la plata (Ag) como estructura 1D, que presenta el más alto valor conductivo entre todos los metales y buena transparencia, además de que, presenta cierta flexibilidad, a diferencia del ITO (material conductor transparente más empleado actualmente) que tiene una nula flexibilidad, lo que amplía sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos de futura generación. Asimismo, la aplicación del polivinilacetato (PVA) busca otorgarle esta gran propiedad de flexibilidad a los ECTs, mientras que, el TiO_2 pretende mejorar el rendimiento y funcionamiento del nanocomposito (polímero/NAs-Ag) para ECTs. En cuanto a los métodos de síntesis y fabricación empleados para estudiar y fabricar los ECTs, se puede llevar a cabo de manera viable, económica y técnicamente, ya que no se emplean equipos sofisticados de laboratorio.

Dadas las descripciones anteriores, el presente trabajo pretende aprovechar las propiedades de los materiales mencionados para el estudio y fabricación de ECTs a base de un nanocomposito híbrido flexible (PVA/NAs-Ag/ TiO_2), para posteriormente caracterizarlo de manera óptica, eléctrica y morfológica, logrando de esta manera observar, analizar y verificar sus propiedades potenciales.

Objetivos

Objetivo general

Estudio y fabricación de películas nanocompositas (PVA/NAs-Ag/ TiO_2) como electrodos conductores transparentes (ECTs) flexibles para su posible aplicación en celdas fotovoltaicas (FV).

Objetivos específicos

1. Investigar el estado del arte del tema de tesis (nanotecnología, nanoestructuras, síntesis de nanomateriales y ECTs).
2. Sintetizar los nanoalambres de Ag (NAs-Ag) mediante el método químico Poliol.
3. Caracterizar óptica y morfológicamente los NAs-Ag, por medio de la espectroscopia UV-Vis y la microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).
4. Fabricar la película nanocomposita de acetato de polivinilo/nanoalambres de plata (PVA/NAs-Ag) utilizando la técnica de *drop-casting*.
5. Caracterizar óptica, morfológica y eléctricamente la película nanocomposita de PVA/NAs-Ag mediante la espectroscopia UV-Vis, SEM y la técnica de dos puntas respectivamente.
6. Fabricar la película nanocomposita de acetato de polivinilo/nanoalambres de plata y TiO_2 (PVA/NAs-Ag/ TiO_2) utilizando la técnica *drop-casting*.
7. Caracterizar óptica y eléctricamente la película nanocomposita de PVA/NAs-Ag/ TiO_2 para su aplicación como ECTs, por medio de la espectroscopia UV-Vis y la técnica de dos puntas respectivamente.

Hipótesis

Dadas las características requeridas por los ECTs y considerando la propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de los materiales a emplear (PVA/ NAs-Ag/ TiO_2), se espera obtener un ECT que cuente con una buena transmitancia de al menos un 80% y cumpla con el requisito de una baja resistencia de hoja, que se encuentre dentro del rango deseado de menos de 100 Ω /cuadro, los cuales son requisitos cruciales para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, especialmente en celdas FV. Con la adición del TiO_2 a la película nanocomposita, se espera la pasivación de la nanopelícula, así como mantener o mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas.

Marco Teórico

1.1 Electrodo Conductores Transparentes (ECTs)

1.1.1 Definición

Los electrodos conductores transparentes (ECTs), son aquellos componentes optoelectrónicos que son capaces de conducir la corriente eléctrica o electricidad, asimismo transmiten la luz simultáneamente, particularmente en el espectro electromagnético visible. [8] Los ECTs han sido estudiados durante varias décadas, sin embargo, han tomado más relevancia recientemente en diversas aplicaciones dentro de áreas como tecnologías de la información, comunicación, así como la generación de energía, en particular, la fotovoltaica. [9]

Los ECTs normalmente se componen de un sustrato, hecho de vidrio o plástico (figura 1.1), sobre el cual se deposita una capa de material conductor, en la cual, típicamente se encuentran los óxidos conductivos transparentes (OCT), principalmente el óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés), el cual es un semiconductor de tipo n, es altamente conductor y transparente, con una excelente confiabilidad y producibilidad. Aunque el ITO es el material más utilizado para la fabricación de ECTs, presenta ciertas desventajas como su escasa accesibilidad, costo alto y fragilidad, lo cual es requerido para los futuros dispositivos optoelectrónicos, que dependen de la disponibilidad de una nueva generación de ECTs estables y accesibles. [9]



Figura 1.1. ECT hecho a base de un sustrato de vidrio recubierto con ITO.

1.1.2. Parámetros más importantes

Los requisitos fundamentales de un electrodo conductor transparente (ECT) son presentar una alta conductividad y una gran transparencia. Desde un punto de vista práctico, estos materiales deben ser incoloros y baratos de producir, así como se prefiere que sean materiales no tóxicos; algo con lo que los óxidos conductivos no cumplen. En ciertas aplicaciones, estos electrodos también deben ser flexibles. De este modo, los ECTs enfocados a celdas FV, deben cumplir con propiedades específicas que ya han sido estandarizadas, las cuales son una transmitancia (T) $\approx 80\%$ y una resistencia de hoja (R_s) $\leq 100 \Omega sq^{-1}$. [10]

1.1.3 Aplicaciones

Los electrodos conductores transparentes (ECTs) han sido ampliamente utilizados en muchas aplicaciones, desde dispositivos optoelectrónicos, como dispositivos semiconductores, hasta en el área de medicina (figura 1.2). [11] Tras el nacimiento de la industria electrónica, después de la Segunda Guerra Mundial, se investigaron electrodos transparentes para aplicaciones optoelectrónicas como electrodos frontales

en fotoceldas rectificadoras de selenio, parabrisas y/o ventanas con calefacción y ventanas antiestáticas. [8]

Los primeros materiales utilizados en la fabricación de ECTs fueron los OCT que comenzó a finales de la década de 1960, aplicados en filtros de luz infrarroja compuestos de estaño (In_2O_3) en lámparas de descarga de sodio de baja presión para aumentar la eficiencia de la lámpara reduciendo las pérdidas de calor. En la tecnología de pantallas planas en torno a 1970. El óxido de indio dopado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), mejor conocido como ITO, se convirtió en el material de OCT más utilizado para ECTs y que actualmente se mantiene. [8]

Sin embargo, en años más recientes, se ha observado un avance en la investigación de otras alternativas de materiales funcionales empleados en los ECTs, entre los cuales se encuentran redes de nanomateriales metálicos, nanotubos de carbono, grafeno, polímeros conductivos, entre otros; permitiendo una mayor versatilidad en futuras aplicaciones, que van desde pantallas táctiles, ventanas inteligentes, transistores transparentes hasta celdas fotovoltaicas. [8] Asimismo, hoy en día incluso existen biosensores que se han estudiado y desarrollado en el área médica, hechos a base de ECTs fabricados con nanomateriales, las cuales permiten la inmovilización biológica de moléculas. [12]

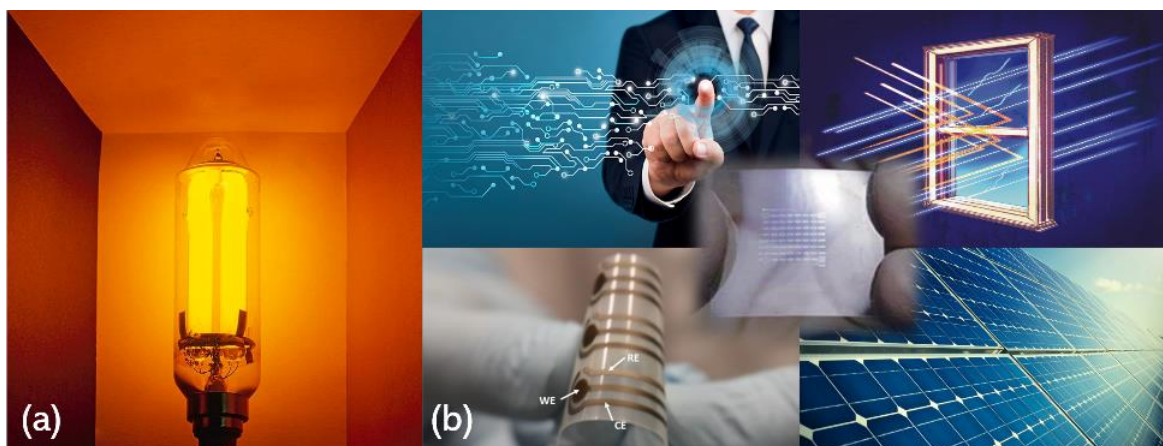


Figura 1.2. Aplicaciones antiguas y recientes de los ECTs.
(a) Aplicaciones antiguas: Lámparas de descarga de sodio de baja presión. **(b)** Aplicaciones recientes: (arriba-izquierda) Pantallas táctiles, (arriba-derecha) Ventanas inteligentes, (abajo-izquierda) Biosensores hechos a base de nanopartículas, (abajo-derecha) Celdas fotovoltaicas, (centro) Transistores transparentes.

1.1.3.1. Celdas fotovoltaicas

Unas de las aplicaciones más importantes de los ECTs que apuntan hacia una tecnología sustentable, es en celdas fotovoltaicas (FV), las cuales son dispositivos que convierten la luz solar en electricidad, gracias a un proceso conocido como efecto fotovoltaico. La

luz solar está compuesta por partículas energéticas, llamadas fotones, los cuales tienen diferentes energías que son inversamente proporcionales al tamaño de su longitud de onda, lo cual se describe en la ecuación de Planck-Einstein (ecuación 1). Cuando los fotones inciden sobre la celda FV, estos pueden ser reflejados o absorbidos y únicamente los fotones absorbidos generan la electricidad, dado que el electrón es capaz de pasar a un estado energético superior relacionado con un átomo, que se puede detectar como absorción, para crear una corriente dentro de un circuito eléctrico, dando paso al efecto FV. [13]

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde, E es la energía del fotón, h es la constante de Planck, f es la frecuencia, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda.

La radiación de la luz solar se refiere al conjunto de radiaciones electromagnéticas emitidas por el sol. La radiación solar se distribuye desde ultravioleta (UV) hasta infrarrojo (figura 1.3), no obstante, no toda la radiación incidente es aprovechada por las celdas FV, como se muestra en la figura 1.4, esto debido principalmente al límite teórico de eficiencia de las celdas FV, conocido como límite de Shockley-Queisser. [14] Asimismo, no toda la radiación alcanza la superficie de la tierra, pues las ondas UV más cortas, son absorbidas por los gases de la atmósfera, principalmente por el ozono. [15]

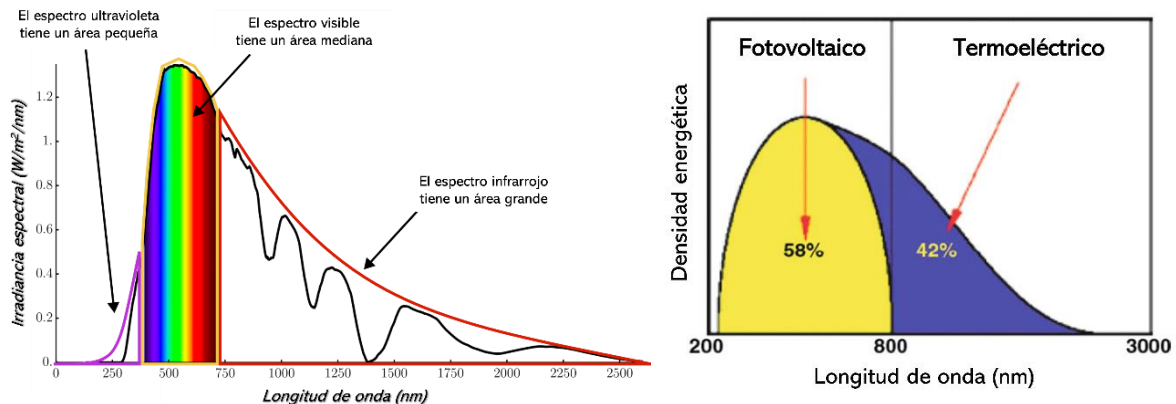


Figura 1.3. Espectro electromagnético de radiación solar.

Figura 1.4. Porcentaje de aprovechamiento energético de la radiación solar por las celdas FV.

Una de las partes fundamentales de las celdas FV (figura 1.5) son las capas de semiconductores, ya que es donde se genera la corriente de electrones y que básicamente están constituidos de dos capas diferentes dopadas (tipo p y tipo n), positiva y negativa, respectivamente, las cuales forman un campo eléctrico. Cuando la luz solar incide en la celda FV se liberan electrones que pueden ser atrapados por el campo eléctrico, generando una corriente eléctrica. Es por ello por lo que, estas celdas se fabrican partir de este tipo de materiales, ya que actúan como aislantes a baja temperatura y como conductores cuando se aumenta la energía. Otra parte esencial en las celdas FV, tiene que ver con los electrodos superiores o frontales (figura 1.5), que son implementados en forma de ECTs, ya que deben dejar la mayor cantidad posible de luz solar, para que los fotones lleguen al material semiconductor, y se pueda generar una corriente eléctrica. Así que a mayor número de fotones que atraviesen el ECT, habrá un mayor número de

electrones para formar una corriente eléctrica que, a su vez, pasará en el mismo ECT, por lo que un ECT deberá tener una resistencia baja. [16] Los ECTs actuales tradicionalmente son fabricados con ITO, el cual tiene una alta conductividad y transmitancia, sin embargo, esto lo convierte en un dispositivo poco atractivo debido a su nula flexibilidad, sin mencionar el hecho de que el indio es un elemento que se vuelve cada vez más escaso y, por lo tanto, el costo de fabricación aumenta inevitablemente. [17]

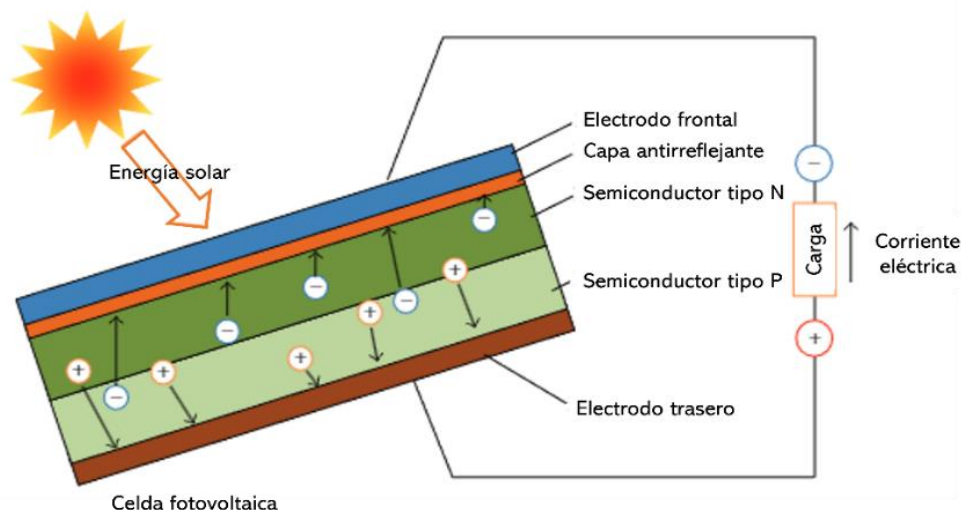


Figura 1.5. Diagrama de la estructura de una celda fotovoltaica.

Hasta el día de hoy, el campo de FV ha estado dominado por los dispositivos hechos a base de uniones de silicio en estado sólido, conocidos como celdas FV de primera generación. [18] Sin embargo, debido al inminente agotamiento de este recurso, la necesidad de encontrar alternativas más eficientes y menos costosas ha dado paso a la tercera generación de celdas fotovoltaicas. Una de los más comunes de este tipo de celdas son las celdas solares sensibilizadas por tinta o colorante (DSSC, por sus siglas en inglés), a partir de lo cual, surgió la necesidad de sustituir el vidrio empleado como sustrato de los ECTs que se utiliza habitualmente, por un material más flexible y rentable. Así, se descubrió que el vidrio podía sustituirse por otros materiales de tipo polimérico, que además de barato, también cuenta con mejores propiedades mecánicas de flexibilidad y resistencia.

De esta forma, recientemente se han desarrollado ECTs flexibles y ligeros, lo cual les confiere una mayor portabilidad, además de presentar una alta eficiencia de conversión en los dispositivos fotovoltaicos, dadas sus características de conductividad y transmitancia, lo cual los convierte en dispositivos de próxima generación. [19]

1.2. Nanotecnología

La investigación sobre la miniaturización ha conducido al descubrimiento de objetos nanométricos, que resultan especialmente apropiados para desarrollar nuevos materiales. La nanociencia ha tenido un gran impulso en las últimas décadas y se ha

adentrado en diversos campos de estudio importantes, brindando un conjunto de técnicas, llamada nanotecnología, la cual nos permite observar, analizar, sintetizar y desarrollar materiales que van en una escala de 1-100 nm, los cuales se conocen como nanomateriales. [20]

Las técnicas de miniaturización se han aplicado progresivamente en otros campos, con la esperanza de obtener mejoras. Estos resultados sólo han sido posibles gracias a nuevos instrumentos de observación, capaces de observar y manipular nanoestructuras, tales como la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) o microscopía electrónica de transmisión (TEM). En efecto, se trata de un ámbito multidisciplinario, donde es necesaria la colaboración de los conocimientos de distintas disciplinas. En la nanoescala se entrelazan la física, la química, la biología y la mecánica, por esta razón, la colaboración de los conocimientos y competencias de distintas disciplinas es fundamental dentro de la nanotecnología (figura 1.6). [20]

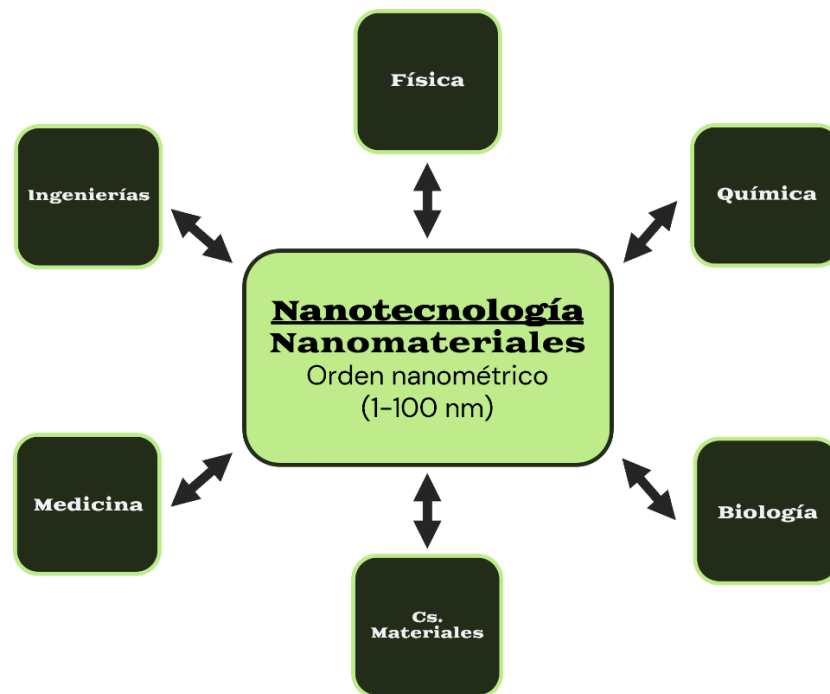


Figura 1.6. La nanotecnología es un campo multidisciplinario científico de reciente y creciente interés que se compone de diversas ramas de estudio.

1.2.1. Nanomateriales

El interés por la nanotecnología apunta no solo a la miniaturización de dispositivos, sino también busca comprender los efectos de la estructura de los nanomateriales, los cuales exhiben propiedades fisicoquímicas diferentes a las de sus contrapartes a mayor escala, como la escala macro e incluso, micro. [21] Esto debido a tres principales fenómenos que presentan, las cuales son:

- i. **Confinamiento cuántico (de los portadores de carga):** Esto resulta en un cambio de sus propiedades eléctricas y ópticas.
- ii. **Mayor razón de área-volumen:** Esto mejora las propiedades mecánicas de los materiales nanométricos individuales.

- iii. **Alta energía superficial:** Es responsable del cambio en las variaciones de las propiedades térmicas y químicas de estos materiales.

La dimensionalidad es un parámetro muy importante dentro de la investigación en nanomateriales, ya que enfatiza las diferencias entre sus propiedades. [21] Los investigadores se han dado a la tarea de caracterizar estos nanomateriales, así como de clasificar la gran variedad que presentan, las cuales pueden contener desde cero hasta tres dimensiones como: 0D, 1D, 2D, 3D (figura 1.7). [22]

- **0D (Cero dimensiones):** Se definen como objetos muy pequeños que carecen de radios largos de tipo anisotrópico (variables dependientes de la dirección) con dimensiones <100 nm en xyz dentro de la nanoescala. Varios métodos únicos han sido empleados para la producción y ordenamiento de nanopartículas y otros nanomateriales de 0D, como la nucleación homogénea y heterogénea. Algunos ejemplos de estas estructuras son las partículas cuánticas (bien definidas), nanocristales, nanopartículas y nanoesferas (figura 1.5: (a)).
- **1D (Una dimensión):** Se trata de objetos que presentan dimensiones >100 nm en sólo uno de los ejes dentro de la nanoescala como cables, tubos, hilos o agujas. Algunos ejemplos comunes son los nanoalambres, nanofibras o nanotubos. Se destacan por que pueden ser empleados para fabricar máquinas y dispositivos a escala nanométrica (miniatura). Entre los métodos de síntesis y fabricación empleados para la realización de estas estructuras se encuentran el crecimiento anisotrópico (con o sin catalizador) y la nanolitografía (figura 1.5: (b)).
- **2D (Dos dimensiones):** Se trata de objetos que tienen dimensiones >100 nm en dos de los ejes dentro de la nanoescala, que se describen como estructuras interfaciales que como lo son las nanopelículas o nanohojas y los grafenos, así como otras estructuras con capa delgada, que pueden ser sintetizados mediante el autoensamblaje de monocapas o deposición de capa atómica. Aparte de la preparación de estructuras 2D discretas, la conversión de materiales a una capa más delgada, la inmovilización de funciones estructurales en una interfaz y la modificación de estructuras interfaciales es un campo significativo de investigación y atribución (figura 1.5: (c)).
- **3D (Tres dimensiones):** Consisten en materiales con dimensiones >100 nm en xyz dentro de toda la nanoescala como híbridos o nanocompositos, cuya nanoestructura interna está regulada, incluso en materiales más voluminosos. Este tipo de estructuras se ven más profundizadas por la nanoarquitectura ya que sus propiedades pueden verse más afectadas por las dimensiones fractales. Sus técnicas de síntesis y fabricación son más variadas, entre las cuales se encuentran el uso de laser, rayos catódicos (con o sin iones), rayos 3X, nanomanipulación con STM o AFM, así como litografía (figura 1.5: (d)).

1.2.1.1. Nanomateriales metálicos

Dentro de la aplicación de nanomateriales, las nanoestructuras metálicas han llamado la atención, particularmente las de oro (Au), cobre (Cu) y desde luego, plata (Ag); ya sea

en cualquiera de sus dimensiones dentro del orden nanométrico como 0D, 1D, 2D o 3D. [23] Esto debido a cuatro destacables cualidades que presentan, que son:

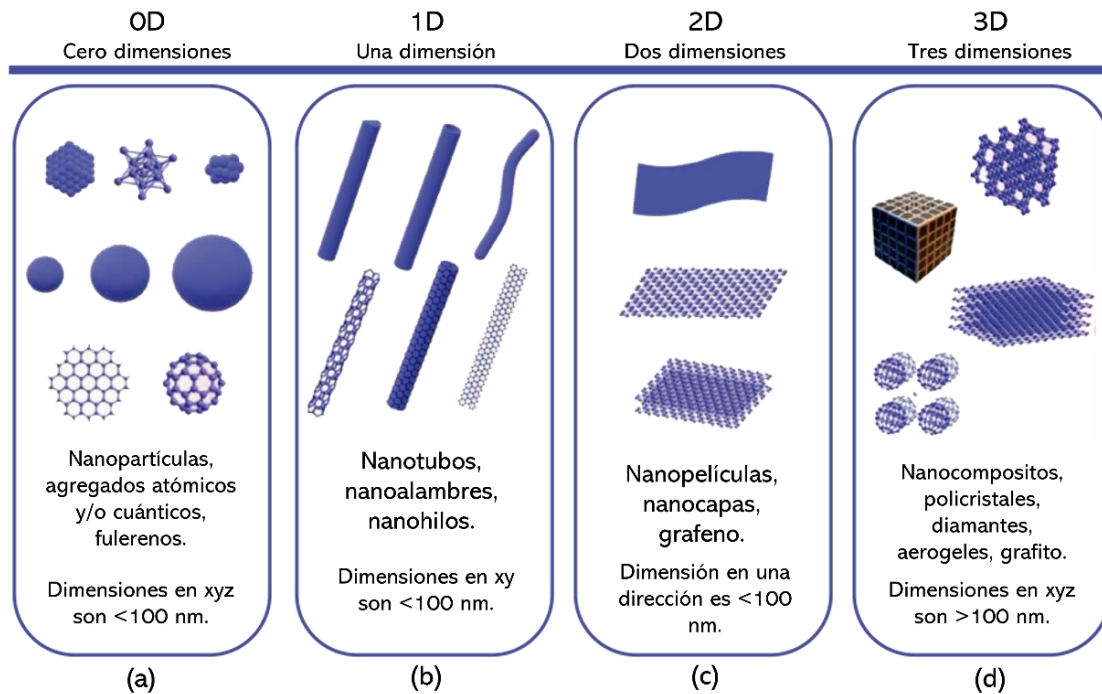


Figura 1.7. Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones.

- **Conductividad eléctrica:** Una muy buena conductividad eléctrica, debido a la naturaleza conductora de los materiales metálicos.
- **Alta transparencia óptica:** Esto debido al espectro de absorción electromagnético característico de cada uno de estos materiales.
- **Flexibilidad mecánica:** Esta propiedad es inherente a la mayoría de las nanoestructuras y la razón es debido a la mayor razón de área-volumen con la que cuentan.
- **Resonancia de plasmón superficial localizada (RPSL):** Esta última es una propiedad de particular interés para este tema de estudio. Consiste en la resonancia que se crea cuando la luz incidente y la oscilación colectiva de los electrones de la superficie del nanomaterial (plasmón superficial localizado) tienen la misma frecuencia, lo que se dice, que entran en resonancia y da pie a este fenómeno optoelectrónico que ocurre especialmente en los nanomateriales metálicos. Dependiendo de las dimensiones y forma, las nanoestructuras metálicas pueden presentar distintos picos de absorción (figura 1.8). En el caso de las nanoestructuras 1D existen 2 picos de absorción debido a la resonancia del plasmón superficial localizado, el transversal y el longitudinal, como se aprecian en las imágenes (figura 1.8:(b)). [24]

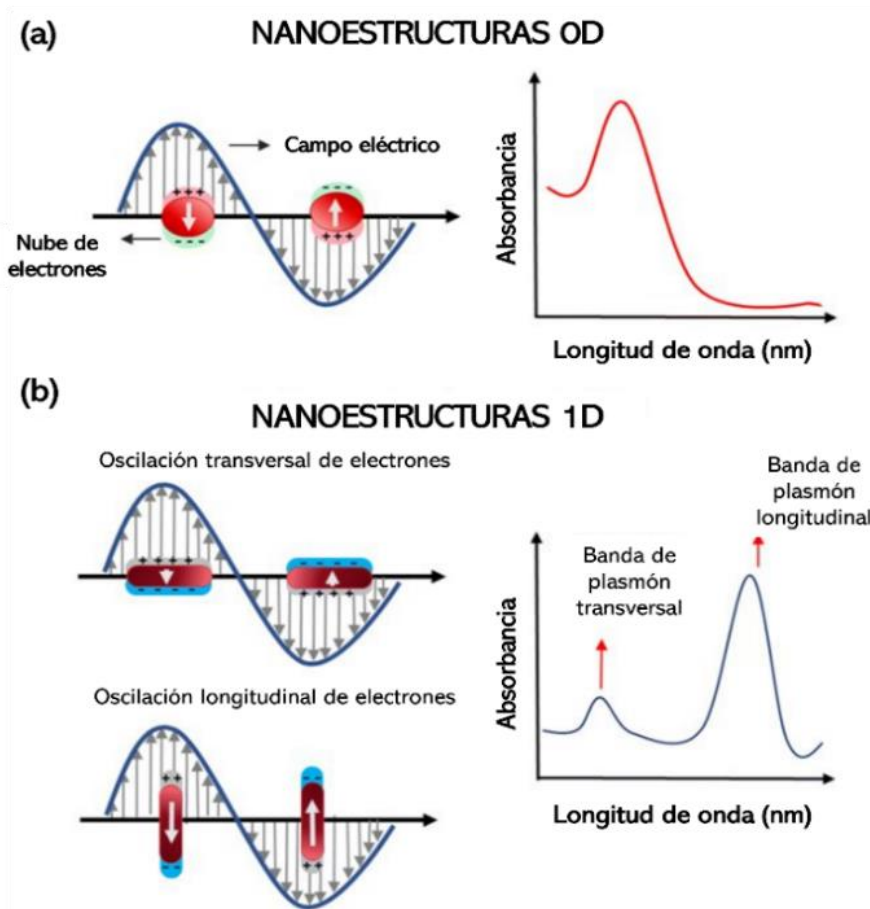


Figura 1.8. Resonancia de plasmón superficial localizada (RPSL).

(a) de nanoestructuras 0D: Se refleja en el gráfico de absorbancia como un pico máximo.
 (b) de nanoestructuras 1D: La RPSL se propaga en más de una dirección, lo cual genera más de un pico de absorbancia, correspondiendo el primero (izquierda) a la oscilación transversal y el segundo (derecha) a la longitudinal.

1.2.1.2. Nanoalambres de plata (NAs-Ag)

De estas nanoestructuras metálicas, el mejor candidato que se ha estudiado en la actualidad y que apunta hacia la aplicación como ECTs enfocados a celdas fotovoltaicas, resultan ser los nanoalambres de plata (NAs-Ag) (figura 1.9), ya que, de estos tres materiales principales, los NAs-Ag cuentan con las siguientes propiedades:

- i. **Mejores propiedades optoelectrónicas:** Esto ya que, dentro de su espectro de absorción, tiene una banda de absorción con un pico máximo que se encuentra alrededor de los 400 nm, además de otro poco antes, lo cual quiere decir que permitirá pasar casi totalmente la luz visible. [25]
- ii. **Más alto valor de conductividad eléctrica:** Teniendo un valor de resistividad eléctrica conocido de $15.9 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$, que es menor a diferencia de los otros elementos

como lo es el Cu ($16.8 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$) y el Au ($22.4 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$), lo cual indica que permite una mayor conductividad eléctrica. [26]

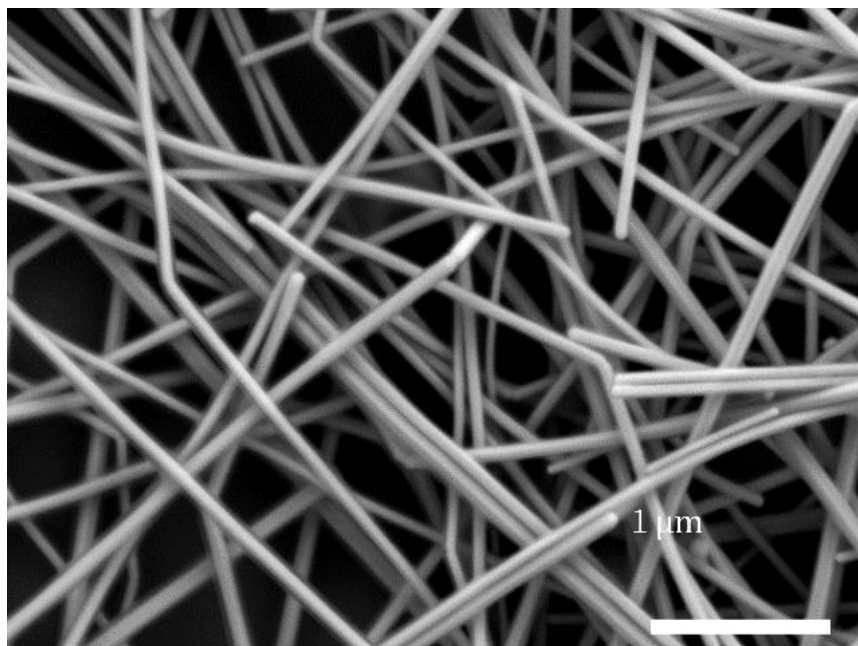


Figura 1.9. Micrografía de nanoalambres de plata (NAs-Ag) realizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

A pesar de sus excelentes propiedades eléctricas y ópticas, los NAs-Ag, tienen una baja adhesión en los sustratos comúnmente empleados, rugosidad superficial, así como una posible inestabilidad térmica debido al efecto Joule (fenómeno de calentamiento del material debido al movimiento de los electrones; la energía cinética que tienen los electrones se convierte entonces en energía térmica, calentando el material por el que circulan) lo que afectaría al rendimiento y funcionamiento como ECT. Diversas investigaciones han realizado grandes esfuerzos para minimizar estos inconvenientes, implementando diferentes soluciones como la presión mecánica, el tratamiento térmico, el tratamiento ácido y la filtración al vacío, arrojando como la mejor solución en este caso, a la aplicación de una capa o película delgada de óxido metálico, tales como el TiO_2 y el ZnO , sobre la nanopelícula de NAs-Ag. [27]

Es conocido que las películas de óxido proporcionan una mejor adherencia al aumentar el área de contacto con la superficie del sustrato, además de mejorar la rugosidad superficial rellenando los huecos o poros generados en la red aleatoria de los NAs-Ag. De igual forma, se ha observado que la deposición de esta película de óxido metálico que interconecta los NAs-Ag aumenta la estabilidad térmica de estos, dado que estos cuentan con altos puntos de fusión, llegando a demostrar en ciertos estudios que en combinación con los NAs-Ag, los ECTs presentan un buen funcionamiento hasta temperaturas de 750°C . Estos factores en conjunto representan una gran ventaja para su aplicación en celdas FV. En este caso, el óxido metálico a emplear que es el TiO_2 , se trata de un material en forma de polvo blanco, que en proporciones finas tiene la capacidad de convertirse transparente a la luz visible, pero absorbiendo incluso la luz

ultravioleta (UV), lo cual resulta en una propiedad aún más llamativa para las celdas FV. [28]

1.2.2. Síntesis de Nanomateriales

Debido a la gran diversidad de nanomateriales que se pueden obtener, se emplean diferentes técnicas de síntesis, con dos enfoques principales, conocidos como *bottom-up* y *top-down*. Sus nombres hacen referencia a la dirección de escala en la cual trabajan; es decir, en el caso del enfoque *top-down*, como sugiere su nombre, parte de un material a mayor escala hacia la obtención de un nanomaterial, mientras que el *bottom-up*, lo realiza a partir de la conjunción de átomos y moléculas, que darán paso a la formación del nanomaterial (figura 1.10). [22]

- **Top-down:** Este enfoque se basa esencialmente en descomponer el material de mayor escala para obtener objetos de tamaño nanométrico. Esto puede lograrse utilizando técnicas como la litografía, que se ha ido desarrollando y optimizando por la industria durante las últimas décadas. Entre otras técnicas también están la pulverización, la ablación química o láser y el bombardeo mecánico. [29]
- **Bottom-up:** En este caso, se refiere a la construcción de nanoestructuras a partir de bloques esenciales, como lo son los átomos y las moléculas, mediante métodos físico-químicos, los cuales están en el orden nanométrico (comúnmente de 1-100 nm) utilizando una manipulación controlada de autoensamblaje. La síntesis química es un método para producir materiales más grandes, los cuales pueden ser utilizados directamente como productos desorganizados a mayor escala o como los bloques de construcción de materiales más avanzados y ordenados. Esto

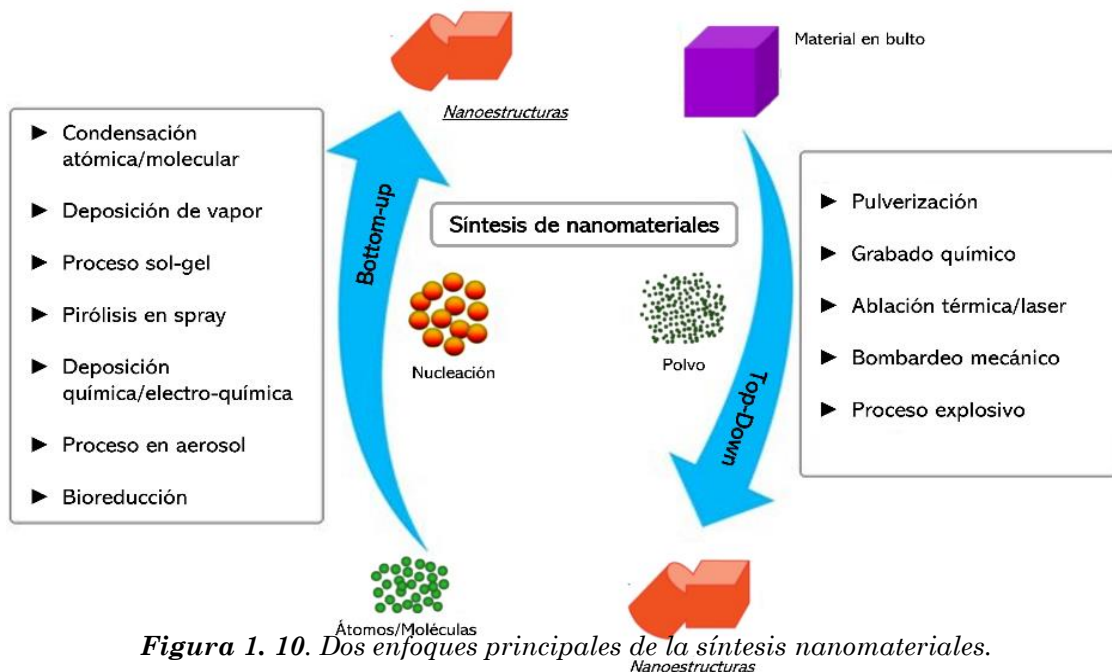


Figura 1. 10. Dos enfoques principales de la síntesis nanomateriales.

se logra mediante técnicas como pirólisis, condensación atómica o molecular, deposición en vapor, proceso sol-gel, bioreducción, entre otras. [29]

1.2.3. Aplicaciones

La nanotecnología ofrece un extremadamente amplio rango de potenciales aplicaciones que van desde la electrónica, óptica, comunicaciones, medicina, hasta sistemas biológicos en los cuales se aplican nuevos materiales. Muchas posibles aplicaciones han sido exploradas, así como diversos dispositivos y sistemas han sido estudiados a la par, con lo cual resulta difícil de resumir y predecir todas las posibles aplicaciones. Sin embargo, es importante notar que las aplicaciones nanotecnológicas en los diferentes campos tienen distintos objetivos, los cuales conllevan nuevos retos que requieren distintos enfoques. [30] Estas aplicaciones están basadas en tres principales puntos:

- i. La característica de su gran área superficial.
- ii. La posibilidad de manipular, estructurar y ordenar múltiples funcionalidades debido a su tamaño.

La “fiebre” actual por la nanotecnología ha sido conducida principalmente por la industria de semiconductores y su búsqueda por la reducción de tamaño de estos. La disponibilidad de las tecnologías para caracterizar y manipular a escala nanométrica hoy en día ha permitido que se avance aún más en ello (figura 1.11).

Actualmente se trabaja en la construcción de electrónicos moleculares y a nanoescala, gracias a ello se está construyendo una nueva generación de celdas solares, pilas de combustible de hidrógeno y novedosos sistemas de almacenamiento de hidrógeno capaces de suministrar energía limpia y renovable. [29] Así también, los nanomateriales como el grafeno, nanotubos de carbono y los nanoalambres metálicos son una gran opción para formar parte de dispositivos optoelectrónicos, como los ECTs como ya se ha mencionado.

En sólo unas décadas, la nanotecnología ha adquirido una importancia fundamental para las aplicaciones industriales; por ejemplo, en la industria alimentaria, los nanomateriales se han explotado para aumentar drásticamente la producción, el envasado, la vida útil y la biodisponibilidad de los nutrientes. Por otro lado, las nanoestructuras de algunos óxidos metálicos presentan actividad antimicrobiana contra las bacterias transmitidas por los alimentos, y hoy en día se utilizan una gran variedad de nanomateriales con fines de diagnóstico como sensores alimentarios para detectar la calidad y la seguridad de los alimentos. [29]

Los avances más significativos de la nanotecnología se sitúan en el amplio campo de la medicina y, en especial, en el tratamiento del cáncer, por su gran potencial para ofrecer soluciones innovadoras, se espera que superen las limitaciones derivadas de los enfoques tradicionales de quimioterapia y radioterapia, y de esta manera mejoren el tratamiento de muchos tumores resistentes a las terapias actuales. Esto será posible gracias a su actividad citotóxica intrínseca y/o a su capacidad de actuar como nanorobots transportadores para entrega de agentes terapéuticos, detectores o guardianes en contra de enfermedades, reparación de defectos metabólicos o genéticos, mediante la

liberación de moléculas terapéuticas, tales como como fármacos, proteínas, ácidos nucleicos o agentes inmunitarios. [30]

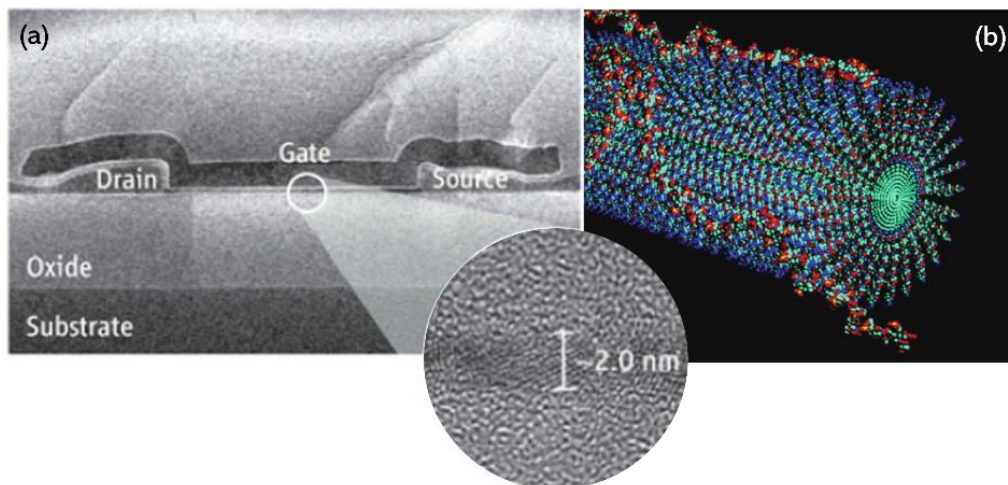


Figura 1. 11. Aplicaciones actuales de los nanomateriales.

(a) Nanoelectrónica: SEM de los transistores de película fina de silicio nanocristalino (el grosor mínimo del canal es de 2.0 nm). **(b)** Nanomedicina: Esquema de una nanofibra nucleada de heparina diseñada para promover el crecimiento de los vasos sanguíneos.

1.2.4. Nanocompositos

Los nanocompositos son una clase de materiales híbridos y avanzados que tienen al menos un componente con dimensiones nanométricas, que consisten en al menos dos fases, los cuales forman una red tridimensional que contiene a los nanomateriales dentro de sí. Comúnmente, se forman de un sólido a mayor escala, denominado matriz y un nanomaterial, el cual está disperso en esta misma, que funciona como el llenador (figura 1.12). Los nanocompositos han sido diseñados con el objetivo de explotar sus características de altas propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas, con gran potencial de aplicación en los dispositivos optoelectrónicos [31]. Un reto en la fabricación de nanocompositos es la capacidad de realizar materiales que permitan la transferencia de las excepcionales propiedades mecánicas de los materiales a nanoescala a las propiedades del material a macroescala. De este modo, surgirán nuevas características ópticas a partir de las interfaces, especialmente en nanocompositos con óxidos metálicos en interfaces poliméricas, como es el caso de los electrodos conductores transparentes (ECTs) [32]. La fabricación del ECT como nanocomposito, consiste en la obtención de una película como matriz con un nanomaterial disperso en esta, mejor conocida como nanopelícula. Para ello, existen diferentes métodos de fabricación como el Langmuir-Blodgett, recubrimiento por rotación (*spin-coating*), recubrimiento por goteo (*drop-casting*), monocapas autoensambladas (SAM: *Self Assembled Monolayers*), electrodeposición, capa por capa (*LbL: Layer by Layer*), entre otros [33].

Particularmente los nanocompositos de tipo poliméricos son excepcionalmente atractivos, por qué además de aprovechar las propiedades ya mencionadas, se puede aprovechar la flexibilidad de una matriz polimérica, así como su buena transparencia óptica, estabilidad ambiental y bajo costo, lo cual les confiere múltiples aplicaciones en los diferentes campos de estudio, contando con un gran potencial de aplicación en

sensores o dispositivos optoelectrónicos. Actualmente en el mercado, se pueden encontrar diversos materiales, entre los que destacan los polímeros y elastómeros, algunos de los más utilizados son el poli-dimetilsiloxano (PDMS), Ecoex, poliuretano (PU), epoxi, poli-fluoruro de vinilideno (PVDF) y el metacrilato de polimetilo (PMMA). Por lo general, el material más usado es PDMS, dadas sus características mecánicas y fácil preparación, sin embargo, esto depende del diseño y aplicación para el dispositivo.

Sólido ← Nanomaterial

[34]

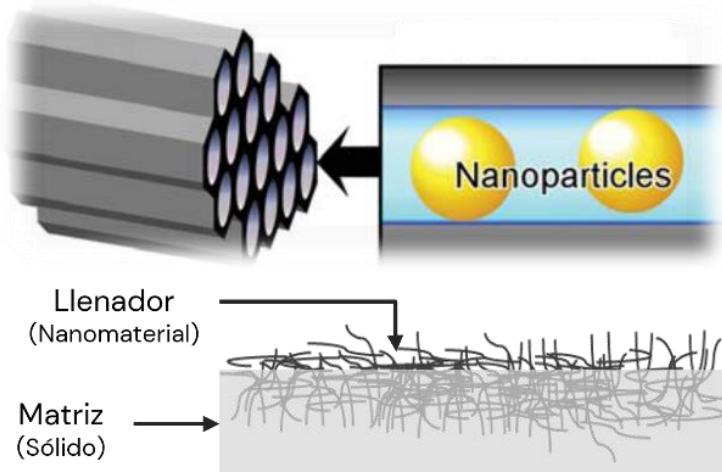


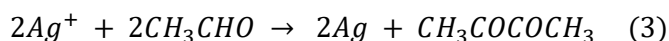
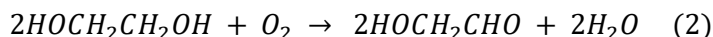
Figura 1.12. Esquema básico de un nanocomposito.

CAPÍTULO 2. Desarrollo Experimental y Caracterización

2.1. Síntesis de NAs de Plata (NAs-Ag)

El método Poliol, es un método químico cuyo nombre proviene de los polialcoholes, mejor conocidos como polioles, los cuales actúan como solvente y agente reductor del agente precursor durante la síntesis. Esta técnica es elegida, ya que presenta ventajas como lo son el control en el proceso de crecimiento y formación de los nanomateriales, la fabricación de materiales cristalinos de alta homogeneidad, lo cual es deseable para la propagación de la RSPL, así como la obtención de metales separados de sus óxidos e hidróxidos. [25]

El método Poliol se basa en la reducción de una sal inorgánica por un poliol a temperatura elevada ($\approx 180^\circ\text{C}$). En este método, se utilizó etilenglicol (EG) como disolvente y agente reductor, polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizador y como agente precursor o fuente de Ag se emplea nitrato de plata (AgNO_3). También se cuenta con la presencia de una solución de cloruro de sodio o sal (NaCl), la cual nos ayudará a regular la reacción respecto al crecimiento de los NAs-Ag. Las etapas del proceso durante la síntesis son (figura 2.1): i) la reducción de iones de plata (etapa de reducción), ii) la formación de semillas o núcleos cristalinos (etapa de nucleación), y iii) el crecimiento de semillas en nanoalambres (etapa de crecimiento). [35] En el primer paso, los iones de Ag^+ se reducen a átomos de Ag^0 con ayuda del etilenglicol. Las altas temperaturas son cruciales en este paso, ya que da pie a la conversión de etilenglicol en glicolaldehído (HOCH_2CHO), el cual reduce los iones de Ag^+ a átomos de Ag. Esto ocurre con la ayuda del oxígeno presente como se expresa en las siguientes ecuaciones. [36]



En el segundo paso, se realiza la adsorción de PVP por parte de la Ag, de esta forma se promueve la formación de semillas de cristales, las cuales juegan un papel clave en el confinamiento de los diámetros de los nanoalambres y el crecimiento de la dirección longitudinal. La nucleación es mucho más rápida y eficiente a altas temperaturas, ya que genera una gran cantidad de núcleos de crecimientos de Ag (nanoclusters) que permiten que la etapa siguiente de crecimiento, transcurra de manera homogénea dando lugar a nanoalambres de mayor tamaño, pero también de nanopartículas (NPs) residuales del proceso de nucleación. [33] En el tercer y último paso, debido a la unión química mucho más fuerte entre el PVP y el plano (100) en comparación con la de PVP y el plano (111), la dirección [111] permanece activa, lo cual resulta en un alambre más largo con una sección transversal pentagonal. Durante esta etapa de crecimiento de los NAs-Ag, el PVP limita el crecimiento de nanopartículas en la solución y permite obtener mayor cantidad de nanoalambres [9].

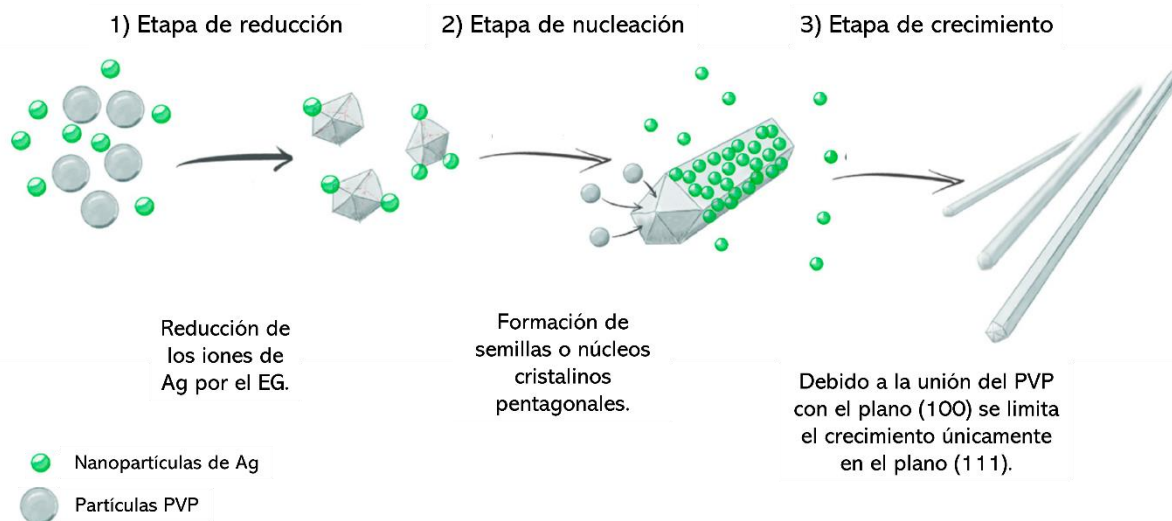


Figura 2.1. Diagrama ilustrativo del proceso de formación de los NAs-Ag por el método Poliol.

Con base en datos experimentales previamente obtenidos, la concentración de cada compuesto para la preparación de la solución de los NAs-Ag, son las siguientes: 100 mg de PVP en 20 mL de EG, 90 mg de AgNO_3 en 5 mL y 60 mg de NaCl en 5 mL de EG. Estos son previamente pesados en la balanza analítica.

Se comienza con la colocación de un recipiente con aceite vegetal (de cocina) a baño maría en la parrilla eléctrica, la cual se coloca a una temperatura inicial de 80°C aumentando gradualmente la temperatura y monitoreándola con un termómetro de mercurio hasta llegar a 170°C . Luego, en un matraz de tres bocas, se deposita el PVP con los 20 mL de EG, el cual se coloca en una parrilla bajo agitación constante (600 rpm). Mientras el PVP y el EG se diluyen en el matraz, en dos viales de vidrio, se vacía primero en uno el NaCl con los 5 mL de EG y en el otro, el AgNO_3 en 5 mL de EG ambos con agitación constante (600 rpm) también en la parrilla por aproximadamente 30 minutos.

Una vez que las tres soluciones están diluidas homogéneamente (PVP/EG, NaCl/EG y AgNO_3 /EG) y que el aceite se encuentre en la temperatura requerida, se parte con el proceso de mezclado. Primero, se introduce un termómetro por una de las bocas laterales del matraz para monitorear su temperatura y se sumerge cuidadosamente en el aceite con ayuda de un soporte universal, procurando que la solución en el matraz esté cubierta completamente por el aceite. Inmediatamente después de que la solución en el matraz se haya calentado a 180°C deseados para la síntesis, se introduce 0.4 mL de la solución salina (NaCl), seguido de la solución con AgNO_3 , ambos depositados por el método de goteo. Se sella el matraz y se deja 1 hora, monitoreando la temperatura con ayuda del termómetro. Durante este tiempo, se puede observar como la solución va cambiando de color, lo cual indica las diferentes etapas del proceso de síntesis (figura 2.2). De una sustancia transparente a una anaranjada, pasando a café hasta llegar a la tonalidad gris final. Pasada la hora, se retira el matraz del aceite y se deja enfriar, obteniendo al final una solución de color gris, coloración característica de la presencia de NAs de Ag. Este proceso se ilustra en la figura 2.3.

Una vez llevada a cabo la síntesis, la solución obtenida con NAs-Ag es sometida a una serie de lavados a través de un proceso de precipitación selectiva. Este consiste en vaciar la solución de los NAs-Ag resultante dentro de un vaso de precipitado, en el cual se deposita acetona con una relación de 1:10, respectivamente, y posteriormente con ayuda de una pipeta, se retira el sobrante, mientras que el material sedimentado se deja en el vaso. Esto con la finalidad de retirar el EG de la solución y el mayor número de nanopartículas de plata (NPs-Ag) que existiera. Este proceso se realiza n veces, hasta que se observa que el etanol se encuentra más transparente. En este caso, se hicieron 3 lavados de la muestra. Finalmente, los NAs-Ag son dispersados en etanol para su posterior uso en la fabricación de las películas nanocompuestas, este procedimiento se ilustra en el esquema de la figura 2.4.



Figura 2.2. Etapas del cambio de coloración de la solución durante la síntesis de los NAs-Ag.



Figura 2.3. Esquema de bloques e imágenes del proceso de síntesis de NAs-Ag.



Figura 2.4. Esquema de bloques e imágenes del proceso de lavado de NAs-Ag.

2.2. Fabricación del nanocomposito PVA/NAs-Ag/TiO₂

La técnica de fabricación empleada para este trabajo es el método de goteo o *drop-casting*, el cual se basa en la formación de la nanopelícula a base de la deposición por goteo de la solución del material sobre un sustrato de tipo sólido o flexible, que permite aprovechar las características eléctricas de los llenadores metálicos, así como las características mecánicas de flexibilidad que ofrecen las matrices poliméricas. En este caso, se utilizó el polivinilacetato (PVA) para la fabricación de las películas, el cual fue la matriz de la película nanocomposita. El PVA es polímero incoloro, no tóxico y soluble en agua en forma de emulsión. Es un material fundible a altas temperaturas, pero una vez seco, se convierte en un sólido flexible y presenta propiedades hidrofóbicas, esto se logra mediante la eliminación del agua por evaporación o absorción en un sustrato. Por ello, es que se utiliza ampliamente como pegamento en diversas aplicaciones industriales en acabados de madera, tejidos, plásticos y tintas. [37, 38]

El método de *drop-casting*, consiste en depositar varias gotas de la solución del nanomaterial, es decir, los NAs-Ag, sobre la superficie de un sustrato, comúnmente vidrio o plástico, y dejar secar por volatilidad el disolvente para que quede una capa del material llenador. De la misma manera, se procede con las otras soluciones, tanto con el PVA como con la solución de TiO₂, los cuales formarán un arreglo multicapa que conforma nuestra película nanocomposita. Aunque con esta técnica no se tiene un control preciso del espesor de la película, reduce considerablemente la cantidad de material necesario para fabricar las películas flexibles, abriendo la ventana a la oportunidad de fabricar celdas solares a un menor costo. [39, 40]

De esta manera, se partió por la utilización de tereftalato de polietileno (PET) como sustrato. En este caso, se realizaron dos muestras con cantidades diferentes de la solución con NAs-Ag: 1) 6 gotas y 2) 12 gotas, respectivamente, cada una de 30 µL. Esto con la finalidad de comparar sus características eléctricas (resistencia de hoja) y ópticas (transmitancia), y observar cuál tiene un mejor rendimiento, lo cual se explica más adelante. Se colocan los sustratos de PET en una parrilla eléctrica a una temperatura de alrededor de 25°C y se deposita en cada uno, primero la solución de NAs-Ag, seguido de la solución de PVA (12 gotas), dejando secar una antes de colocar la otra. Una vez que se obtiene el nanocomposito hecho a base de PVA/NAs-Ag, se retira cuidadosamente del sustrato, mediante el desprendimiento de estas con ayuda de unas pinzas metálicas y se realiza una prueba de continuidad con ayuda del multímetro (figura 2.6). Para finalizar, se prepara la solución de TiO₂ que se le agregara a la película, utilizando 0.03 mL de isopropóxido de titanio, 0.25 mL de peróxido de hidrógeno y 4.75 mL de agua. Todo esto fue dispuesto en un vial de vidrio y bajo agitación. Ya homogénea la solución se colocaron 2 gotas de esta sobre la capa de NAs-Ag de la película nanocomposita de PVA/NAs-Ag, realizando un procedimiento similar al anterior (figura 2.5), dejando secar a temperatura ambiente y obteniendo así la película nanocomposita híbrida de PVA/NAs-Ag/TiO₂. Este procedimiento se ilustra en las imágenes de la figura 2.6.

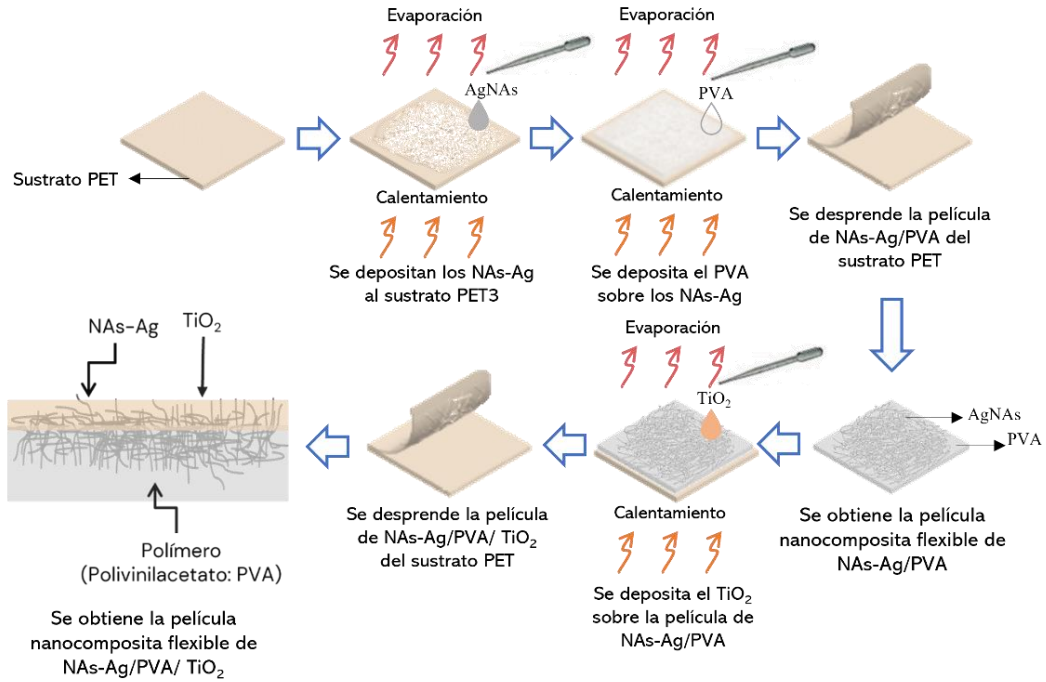


Figura 2.5. Esquema de fabricación del nanocomposito (PVA/NAs-Ag/TiO₂) por el método de drop-casting.



Figura 2.6. Esquema de bloques del proceso de fabricación por drop-casting.

2.3. Caracterización

2.3.1. Espectrofotómetro UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis, es una de las técnicas de análisis más utilizadas en la caracterización de nanoestructuras metálicas, esto con el objetivo de visualizar la banda asociada a su resonancia de plasmón superficial localizado (RPSL). Esta técnica consiste en medir la cantidad de longitudes de onda discretas de luz UV o visible (en ocasiones, también dentro del infrarrojo cercano (INR)) que absorbe o transmite una muestra, en comparación con una muestra de referencia. Partiendo de la emisión de la fuente de luz (comúnmente, una lámpara halógena o de tungsteno), posteriormente, pasa por un monocromador que selecciona las longitudes de onda deseadas. Finalmente, esta luz monocromática pasa por un arreglo de espejos reflectores que inciden la luz hacia la muestra para culminar con la medición de la energía radiante por parte del detector (fotodiodo), cuya señal será convertida y reflejada en la computadora (figura 2.7). Esta propiedad se ve influida por la composición de la muestra, lo que puede proporcionar información sobre su contenido y concentración. Dado que esta técnica se basa en la absorbancia, hay que considerar primero las propiedades de esta. [41]

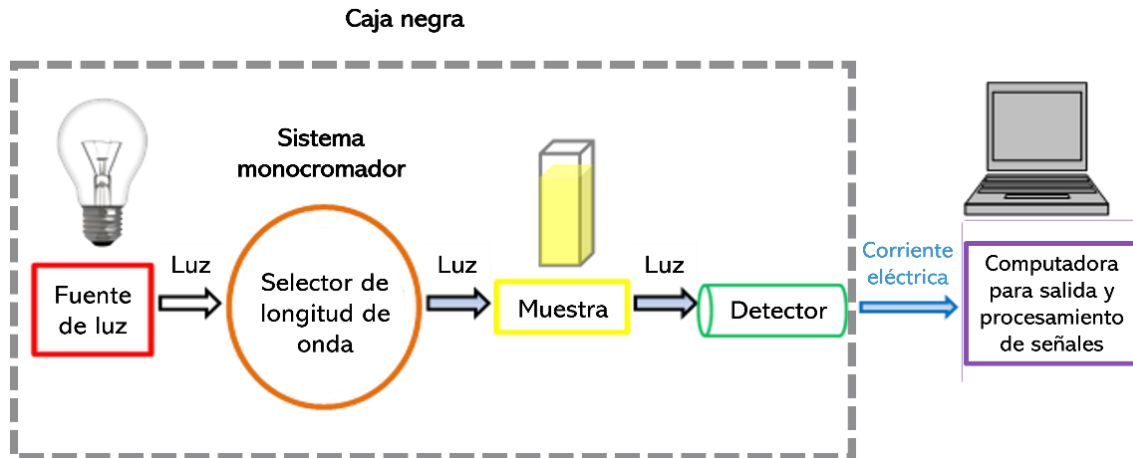


Figura 2.7. Diagrama de los componentes principales del espectrofotómetro UV-Vis.

La absorbancia (A) o absorptividad es la propiedad de una sustancia o sólido absorbente, que se define como la fracción de radiación electromagnética que absorbe la sustancia o sólido en una longitud de onda determinada, sin considerar las pérdidas debidas a reflexiones y disipación de energía. Esto depende de la naturaleza del material y del espesor de la muestra, de lo cual deriva un espectro de absorción, basado en la ley de Lambert-Beer, la cual está dada por la siguiente ecuación (ecuación 4). [42]

$$A = \epsilon lc = \alpha c = -\log(I_0/I_t) = -\log(T) \quad (4)$$

Donde, A es la absorbancia de una muestra coloidal que a su vez está relacionada con la intensidad de la luz incidente I_0 , y la intensidad transmitida I_t , la concentración de una muestra en solución c , la longitud de la trayectoria de la muestra l , el coeficiente de absorción α , y la absorptividad molar ϵ . Su unidad de medida comúnmente es arbitraria, es decir, que no tiene unidades.

La transmitancia (τ) de los materiales es una propiedad óptica destacable, y es muy importante para materiales en ECTs que puedan ser aplicados a celdas solares, puesto que representa la fracción de la radiación solar que se transmite en la superficie del electrodo superior en una FV. Esta se define (ecuación 5) como la relación entre el haz de luz visible que incide verticalmente sobre una superficie y el haz incidente de luz transmitida a través de esta, la cual se refleja mediante la siguiente ecuación, donde I_0 es la intensidad del rayo incidente e I es la intensidad de la luz que proviene de la muestra. Su unidad de medida normalmente se expresa en términos de porcentaje. La transmitancia está relacionada con la absorbancia mediante la ley de Lambert-Beer, como se observa en la ecuación 4.

$$\tau = I/I_0 \quad (5)$$

La transmitancia de las películas nanocompositas obtenidas fueron medidas con una cantidad de 1) 6 gotas de solución NAs-Ag y 2) 12 gotas de NAs-Ag.

En este caso, se emplea un espectrómetro modelo CARY-5000 (figura 2.8) el cual cuenta con un sistema de medición de doble haz de tipo UV-VIS-NIR (ultravioleta-visible-infrarrojo cercano). Se parte por introducir los parámetros deseados, es decir, el espectro electromagnético de absorción para el análisis de la solución de NAs-Ag en el software correspondiente del espectrofotómetro. Se preparan las muestras en dos celdas de cuarzo (una correspondiente a la muestra de referencia y la otra a la muestra de análisis), las cuales se limpian previamente con agua y etanol (figura 2.9). Se llenan ambas celdas con etanol, que servirá como la muestra de referencia, con el propósito de crear la línea base del sistema y se introducen en el equipo. Una vez hecho esto, se retira una de las celdas, dejando la otra dentro del equipo y se procede a lavar nuevamente la celda para introducir la muestra a analizar, es decir, la solución de NAs-Ag. Finalmente se inicia con el respectivo análisis y se reflejan los resultados como una gráfica de absorbancia en la computadora. Se procede de la misma manera para el análisis del ECT, solo que en este caso se emplea una base sólida, en lugar de la celda de cuarzo para el análisis de esta.

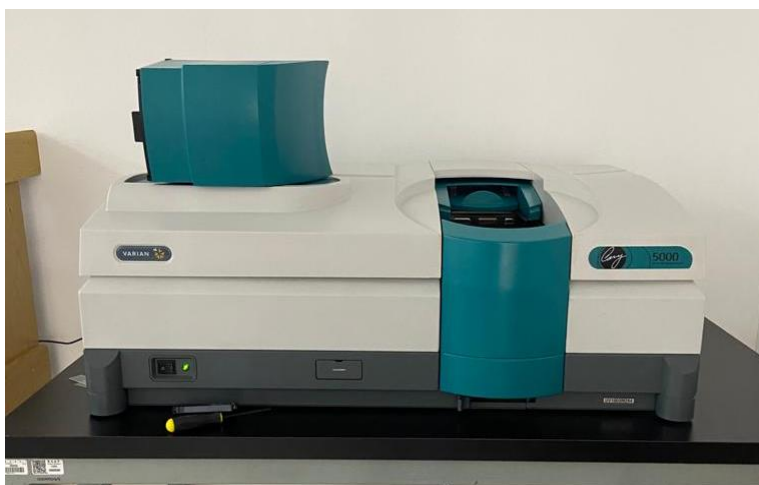


Figura 2.8. Espectrofotómetro UV-VIS-NIR CARY-5000 empleado para la caracterización óptica.



Figura 2.9. Preparación de muestras para UV-VIS.

2.3.2. SEM

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos ampliamente utilizados en los laboratorios de análisis de materiales. La microscopia electrónica de barrido (SEM: *Scanning Electron Microscope*, por sus siglas en inglés) es fundamental para el análisis morfológico, de tamaño y análisis elemental de los nanomateriales, y por lo tanto, importante para cualquier investigación que esté relacionada con el procesamiento, comportamiento y propiedades de materiales que impliquen estas características. En comparación con los microscopios ópticos, el microscopio electrónico de barrido cuenta con mayor resolución, rango de amplificación y profundidad de campo en la superficie.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra, realizando un barrido de la superficie. Consiste en un cañón de electrones, por el cual se genera el haz de electrones, llamados electrones primarios, y que posteriormente se forma en la columna de vacío; luego, mediante una serie de lentes magnéticas condensadoras que concentran el haz sobre la superficie de la muestra, después, con ayuda de las bobinas reflectoras se consigue que el haz barra la superficie de la muestra y genere localmente distintas señales. La detección de electrones provenientes de la muestra se lleva a cabo por medio de un centellador cuya señal se registra en un tubo de rayos catódicos (figura 2.10). En combinación con las capacidades de análisis químico, el SEM no solo proporciona una imagen de la morfología y la microestructura de los materiales en bulto y nanoestructurados o dispositivos, sino que también puede proporcionar información detallada de la composición química y la distribución elemental en las muestras.

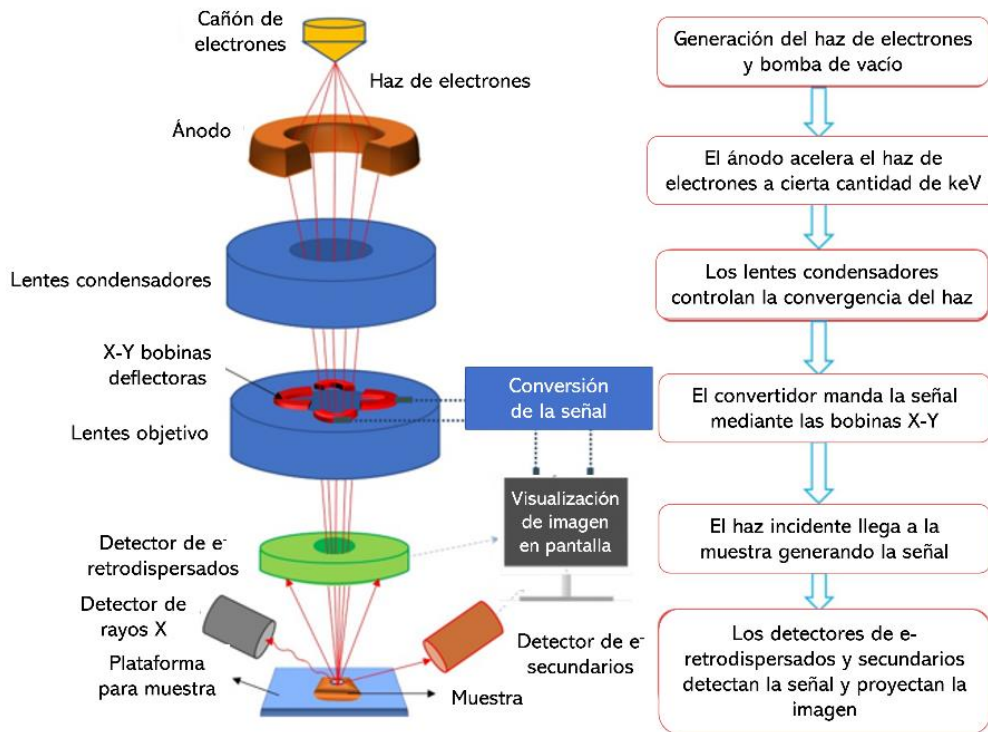


Figura 2.10. Diagrama de configuración del SEM y su funcionamiento básico.

En este caso, se utilizó un equipo SEM modelo JSM-6610 de la marca JOEL (figura 2.11). Primero para el análisis morfológico de NAs-Ag, se prepara colocando unas gotas de la solución de los NAs-Ag sintetizado en un sustrato de silicio y se dejan secar (figura 2.12); en este caso, se llevaron al laboratorio dos muestras: una de NAs-Ag sucia (sin lavar) y otra de NAs-Ag limpia. En ocasiones, para tener una mejor visualización de la muestra, se les realiza un recubrimiento con oro, sin embargo, debido a que los NAs-Ag presentan una buena conductividad eléctrica. Posteriormente, se coloca este sustrato en el porta muestras de aluminio liso, mientras que en el caso de la película nanocomposita del ECT, se le realiza un pequeño recorte con ayuda de unas tijeras y se coloca directamente en el porta muestras especial para muestras delgadas.



Figura 2.11. Preparación de muestras con la solución de NAs-Ag para SEM.

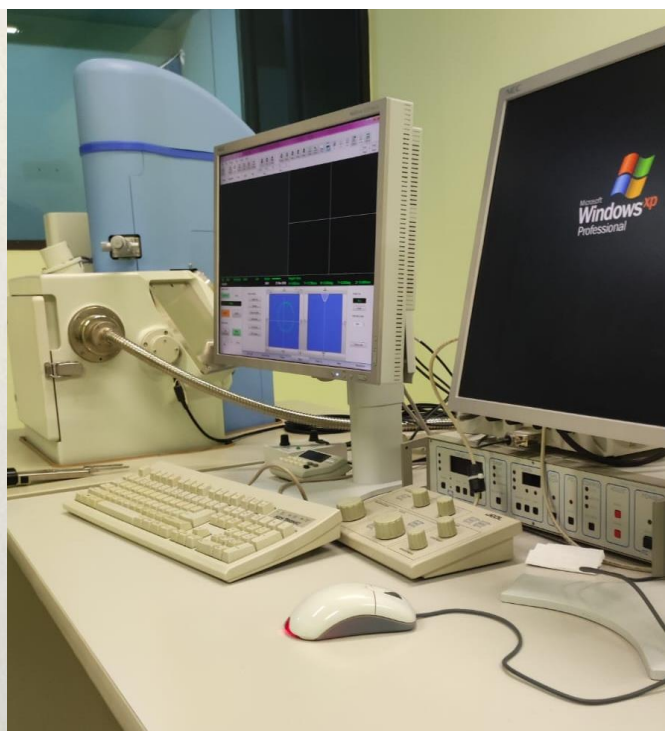


Figura 2.12. SEM JSM-6610 marca Joel empleado para la caracterización morfológica.

2.3.3. Método de dos puntas

La resistividad es uno de los parámetros elementales de un material conductor, debido a que es uno de los indicadores más sensibles de los cambios en la naturaleza de su enlace químico. En general, la resistividad eléctrica es inversamente proporcional a la densidad de portadores y a la movilidad de los portadores. Un cambio en la naturaleza del enlace químico altera principalmente la densidad del portador, y los cambios estructurales alteran la movilidad del portador. El símbolo ρ con las unidades $\Omega \cdot cm$ representa la resistividad de un material. La resistencia (R) está relacionada con la resistividad a través de:

$$R = \rho \frac{L}{Wt} \quad (6)$$

Donde L es la longitud de la muestra a lo largo de la cual fluye la corriente, y W y t son la anchura y el espesor de la muestra. Dado que los espesores de las películas son a menudo difíciles de medir, la resistencia de hoja (R_S) se define para representar la resistencia por área cuadrada de una película delgada con las unidades Ω/sq y la resistencia total de una película es proporcional al número de cuadrados que se pueden dibujar en el área de superficie conductora, esta viene dada por:

$$R_S = \frac{\rho}{t} \quad (7)$$

Por lo tanto:

$$R = R_S \frac{L}{W} \quad (8)$$

La resistencia de hoja de películas delgadas suele medirse con un método de medición de 4 puntas. En este método, 4 sondas en línea tocan las películas con la misma separación, las dos sondas exteriores se utilizan para aplicar una corriente que induce una tensión o voltaje a través de las dos sondas interiores. Midiendo el voltaje inducido, se puede calcular la resistividad y la resistencia de hoja. El método de 4 puntas es adecuado para las películas uniformes, ya que permite evaluar las propiedades eléctricas independientemente de su grosor. Sin embargo, para las películas de redes de nanoalambres este método no es ideal, ya que esta película no es uniforme, puesto que normalmente están distribuidos aleatoriamente por el sustrato, el número de nanoalambres en contacto con el instrumento de medición variará dependiendo de dónde se encuentre, por lo que no muestra las propiedades eléctricas de toda la película.

Una solución para determinar la resistencia de hoja de la película de nanoalambres es medir diferentes zonas, con el método de 2 puntas, utilizando un multímetro (figura 2.13) y sacar el promedio de los valores medidos. En este caso, se conectan las puntas del multímetro en los vértices opuestos de la muestra para medir la resistencia de la película (figura 2.14). A continuación, se calcula la resistencia de hoja multiplicando la resistencia por la relación entre la anchura y la longitud de la muestra (W/L). Diversos resultados mostraron que el método de medición de 2 puntas se aproxima a la media de la medición de 4 puntas [43]. Por lo tanto, este método puede utilizarse para determinar la resistencia de hoja de las redes de nanoalambres cuando se desea obtener la resistencia de hoja de la película. En este caso, se utilizó un multímetro marca BKPRECISION (2706B), el cual tiene una resolución de 0.1Ω y que se muestra en la figura 2.15.

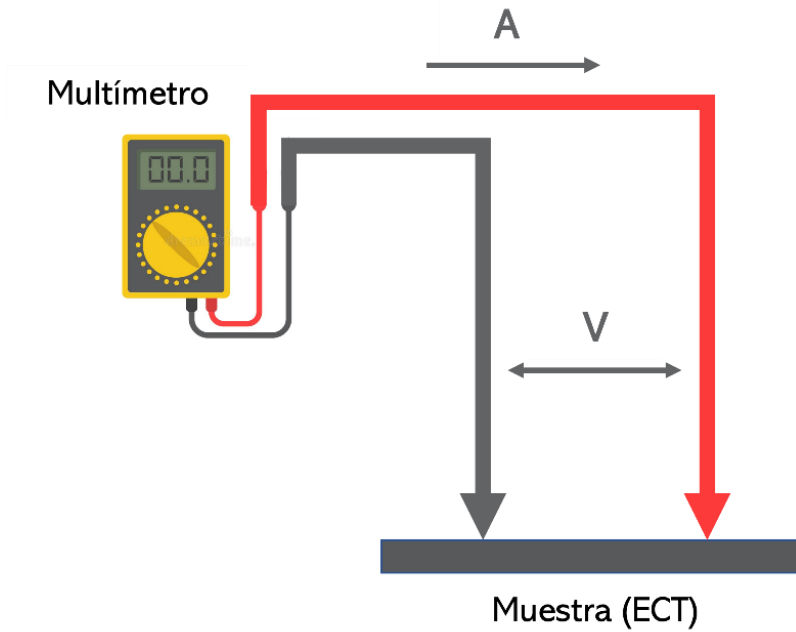


Figura 2.13. Diagrama ilustrativo del método dos puntas.



Figura 2.14. Realización de la caracterización eléctrica por el método de dos puntas.



Figura 2.15. Multímetro marca BKPRECISION (2706B) empleado para la caracterización eléctrica.

CAPÍTULO 3. Resultados y Discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de NAs-Ag así como de la fabricación de las películas nanocompuestas híbridas, mediante las caracterizaciones realizadas.

Caracterización morfológica

Iniciando con el resultado y análisis morfológico de los NAs-Ag sintetizados, mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.1, se presenta una imagen de la muestra sucia donde, además de la evidente formación de NAs-Ag, se observa la presencia de nanopartículas de plata (NPs-Ag), que naturalmente se presentan al cabo de la realización de la síntesis de NAs-Ag, ya que, aunque el PVP se va adhiriendo a las superficies de los átomos de Ag para frenar y permitir el crecimiento en una sola dirección (plano {111}), esto no se logra realizar del todo dando lugar a la formación de NPs-Ag.

Aquí radica la importancia del proceso de lavado, puesto que, como se explicó anteriormente, la acetona empleada para limpiar los NAs-Ag nos ayuda a retirar las NPs-Ag prevaletientes y el EG de la solución, ya que se trata de compuestos de tipo no polar, que provocará que los NAs-Ag con la solución se aglomeren y precipiten, por lo que las NPs-Ag quedan suspendidas en la solución y son retiradas. Posteriormente, el etanol se utiliza para disolver los NAs-Ag en el proceso de lavado y resguardar la solución de NAs-Ag recubiertos con PVP, ya que este último, al igual que el etanol, es de tipo polar. Asimismo, se resalta lo fundamental que es mantener una temperatura uniforme a lo largo de la síntesis, debido a que este es un catalizador que dará pie a la reducción de los iones Ag^+ y su posterior nucleación como átomos de Ag^0 , seguido de la adhesión del PVP, lo que permitirá la creación de los NAs-Ag.

En la figura 3.2 se muestra la imagen de SEM de la solución de NAs-Ag limpia, donde se observa más claramente que las NPs-Ag excedentes han sido removidas en su mayoría, lo cual nos garantiza la mayor presencia de NAs-Ag en la solución y que más adelante se comprueba con el espectro de absorbancia. A partir de esto, se realiza también un histograma de diámetros, presentado en la figura 3.3, que está relacionado con el espectro de absorción de los NAs-Ag, puesto que si existe una variación extensa del rango de diámetro de NAs-Ag, se traducirá en el ensanchamiento de la banda de absorción ligada a la RPSL transversal. Lo mismo ocurre con la banda de absorción asociada con la RPSL longitudinal, que como su nombre lo dice, tiene que ver con la longitud de los NAs-Ag que, en este caso, sus longitudes fueron de decenas de micrómetros (μm) y con diámetro promedio de 68.4 nm, con una desviación estándar de $\sigma = 12.56$, lo cual es relativamente bajo, considerando que el rango de diámetros va de los 42.85 – 71.42 nm. Entre menor variación exista en los diámetros y longitudes de los NAs-Ag, menor el ancho medio del pico asociado a las bandas de absorción, lo cual impactaría en la propiedad eléctrica de los ECTs.

Por último, en las figuras 3.4 y 3.5 se tienen las imágenes SEM de un corte transversal de la película nanocompuesta de NAs-Ag que conforma a los ECTs, en este caso para la película con 6 gotas de la solución de NAs-Ag. En la figura 3.3 se observa el grosor aproximado de la película nanocompuesta, que es de aproximadamente 23 μm . Mientras

tanto, en la figura 3.4, se puede evidenciar la clara dispersión de los NAs-Ag y la presencia de la red aleatoria que conforman en la película nanocomposita.

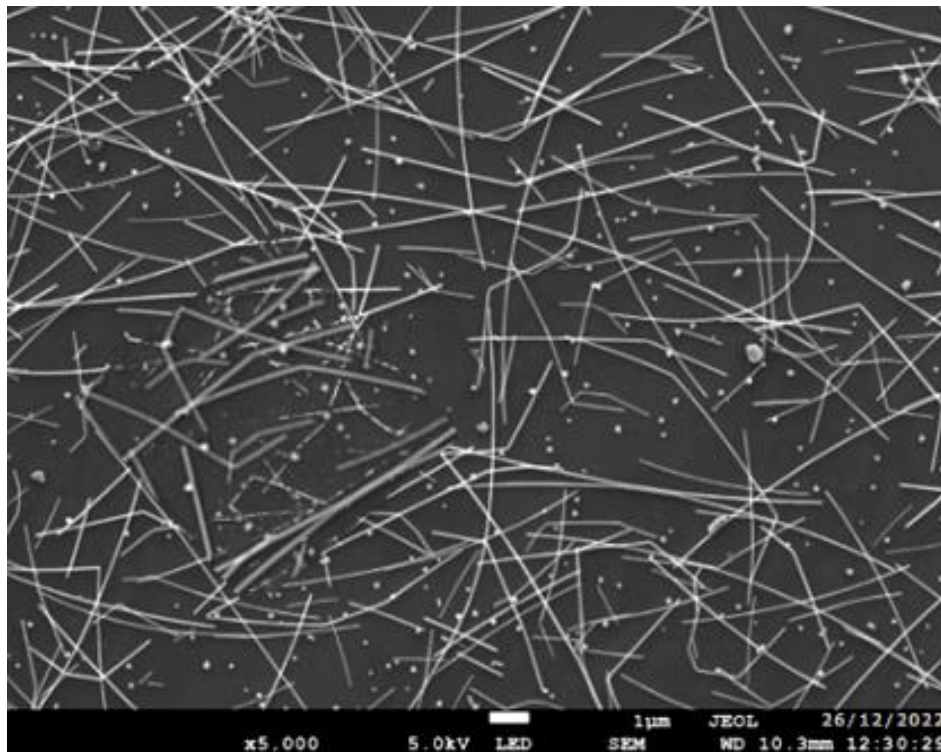


Figura 3.1. Imagen SEM de la solución de NAs-Ag sintetizada sucia.

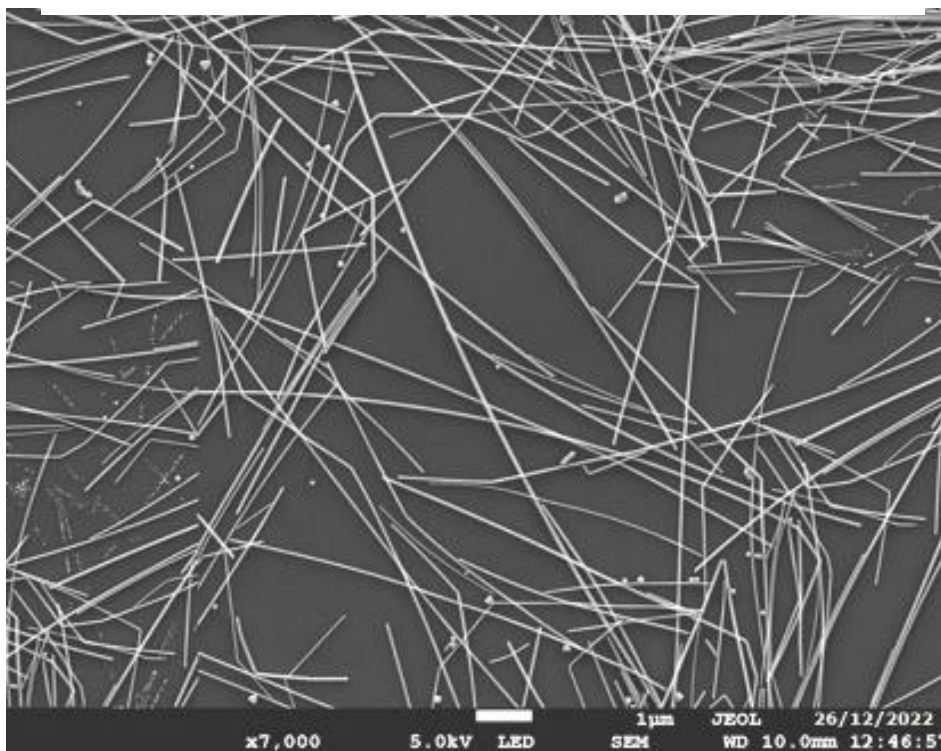


Figura 3.2. Imagen SEM de la solución de NAs-Ag sintetizada limpia.

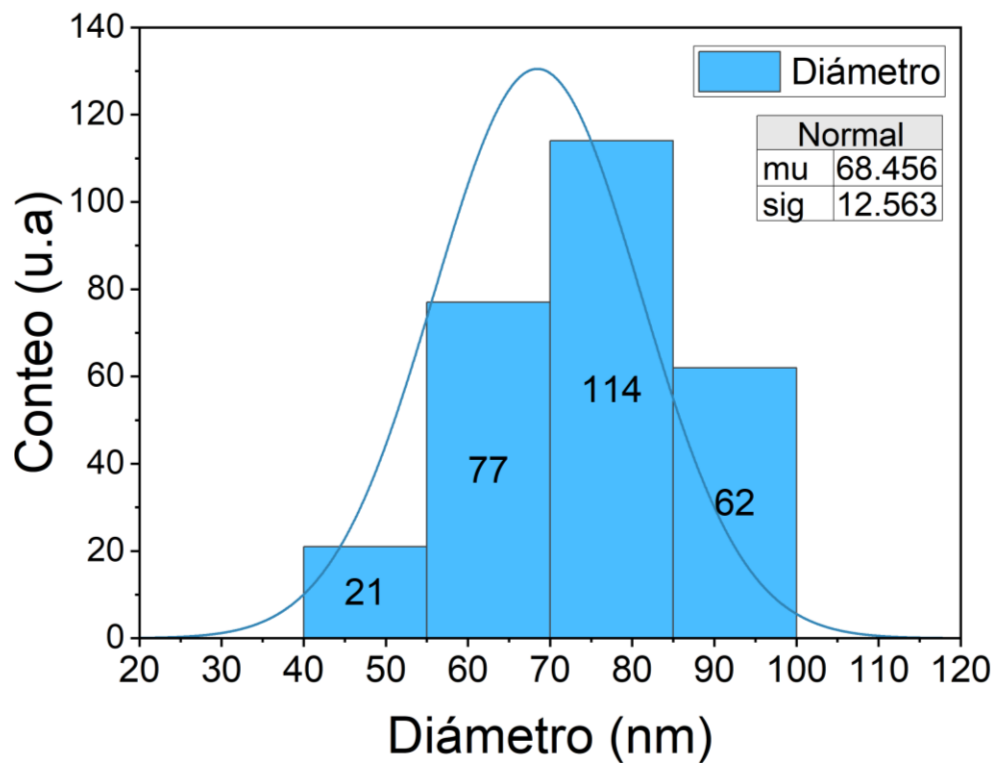


Figura 3.3. Histograma de diámetros de los NAs-Ag sintetizados.

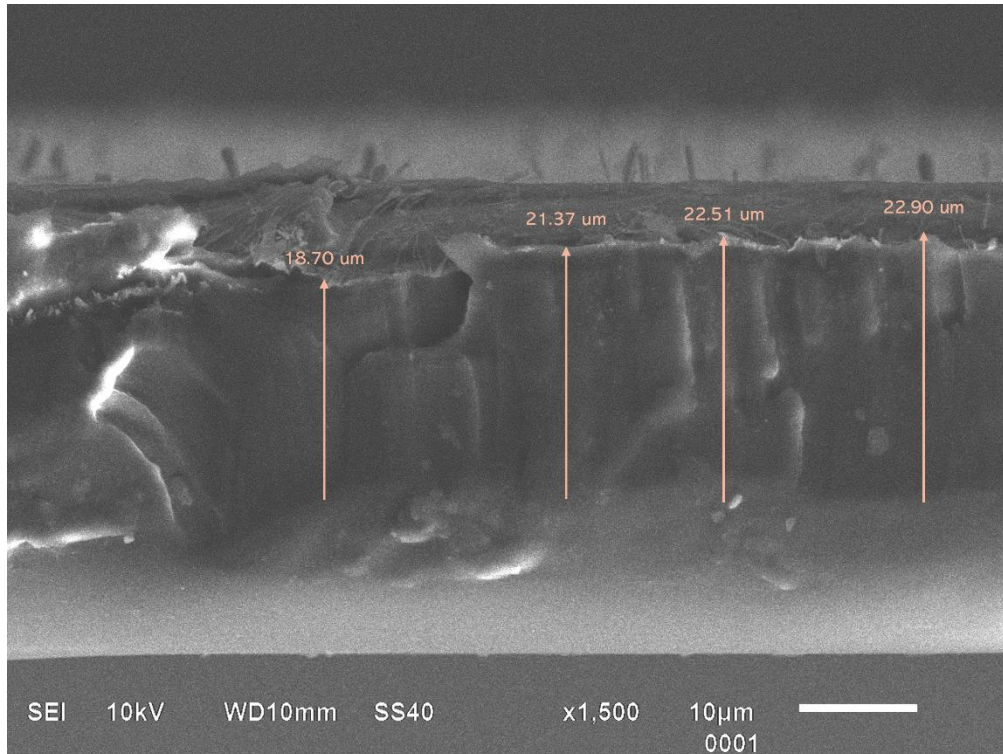


Figura 3.4. Imagen SEM del corte transversal de la película nanocomposita PVA/NAs-Ag donde se observa su grosor (6 gotas de NAs-Ag).

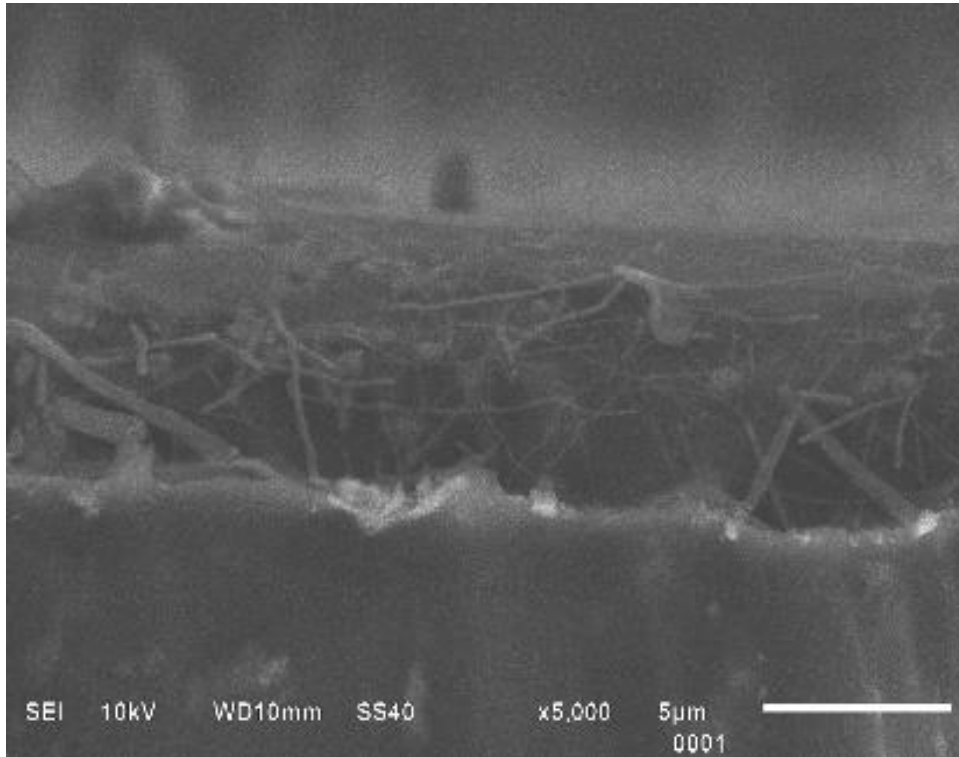


Figura 3.5. Imagen SEM del corte transversal de la película nanocomposita PVA/NAs-Ag donde se aprecia la red aleatoria de NAs-Ag (6 gotas de NAs-Ag).

Caracterización óptica

En este apartado, se analizan dos propiedades ópticas fundamentales: la absorbancia y transmitancia, dentro del rango de longitud de onda que es de especial interés, es decir, de alrededor de 300-800 nm que va del ultravioleta cercano, visible, hasta llegar al infrarrojo cercano. Esta fue la primera caracterización realizada a la solución de NAs-Ag sintetizada para demostrar la presencia de NAs-Ag y después observar éstos por medio de SEM. Primero, se muestra el espectro de absorbancia asociado con la RPSL de la solución de NAs-Ag sintetizados en estado sucio (figura 3.6), en la cual se observa la aparición de las dos bandas características de la RPSL de los NAs-Ag. La primera banda corresponde a la RPSL transversal en 351.5 nm y la segunda asociada a la RPSL longitudinal en 383 nm. Luego, en la figura 3.7, se tiene el espectro de absorbancia para la muestra de NAs-Ag limpia, la banda de RPSL transversal se ubica en la longitud de 350.5 nm y la banda de RPSL longitudinal en 380.5 nm. El resultado de la absorbancia obtenido de ambas muestras nos asegura la existencia de NAs-Ag, dado su espectro de absorción característico.

La comparación de ambos espectros de absorción se puede observar en la figura 3.8. De los dos espectros que se presentan (solución sucia y limpia), se logra notar que la intensidad de los picos de las bandas del RPSL, tanto transversal como longitudinal en la muestra limpia son más intensos que en el caso de la muestra sucia, aunque esta intensidad es directamente proporcional a la cantidad de NAs-Ag contenidas en los viales de cuarzo en el momento de la caracterización, podemos decir, que la intensidad

asociada a esta muestra es debido a la mayor presencia de NAs-Ag en la solución al retirar las NPs-Ag y concentrar un mayor número de NAs-Ag, lo que aumentaría su intensidad. Los picos asociados al espectro de RPSL transversal en ambas soluciones tienen casi el mismo valor de longitud de onda, lo que es de esperarse, ya que después de la síntesis no se realiza algún otro proceso que pueda modificar los diámetros de los NAs-Ag obtenidos.

Con respecto al pico de la RPSL longitudinal sucia en 383 nm y limpia en 380 nm, se discute lo siguiente: el corrimiento entre estos dos picos llega a ser pequeño, que es algo en lo que se ha venido analizando en trabajos anteriores realizados por el mismo grupo de investigación, la intención de ligeramente ir recorriendo el pico asociado a la RPSL longitudinal hacia longitudes de onda menores, que comenzó con la síntesis de NAs-Ag con un pico de RPSL longitudinal ubicado en 397 nm (sucio), y en nuestro trabajo, este mismo pico aparece en 383 nm, lo cual nos dice que la longitud asociada con los NAs-Ag sintetizados en este trabajo tienen una longitud menor que en trabajos anteriores, por lo que el pico se recorre hacia longitudes de onda menores (que llega a ser favorable para su aplicación como ECTs en FV). Esto implicó, en nuestra síntesis, agregar una cantidad mayor de NaCl que ayuda a limitar el tamaño de los NAs-Ag. Así también, en el trabajo anterior, se observó un desplazamiento hacia longitudes de onda menores en la muestra limpia con respecto a la muestra sucia alrededor de 16 nm, este considerable desplazamiento fue asociado a la fractura de los NAs durante el proceso de lavado, disminuyendo la longitud de los NAs-Ag, lo que resulta favorable ya que se amplía la ventana de transmisión, pasando un número mayor de longitudes de onda para su aprovechamiento en celdas FV. Por lo que en este trabajo se trató de mantener este pico en 383 nm ligado a la RPSL longitudinal (debido a un valor de longitud de onda de absorción óptimo en ECTs para aplicaciones en FV) de la muestra sucia, aún después del proceso de lavado, por lo que también se redujo el número de lavados (3 lavados para no afectar la longitud de los NAs), cuidando a su vez el retiro del mayor número de NPs-Ag. El resultado de esto fue un ligero desplazamiento de 3 nm hacia la izquierda, quedando en 380 nm este pico de la RPSL longitudinal en la solución limpia. Este resultado favorece a la transmitancia que pueda tener las películas nanocompositas para ECTs enfocados a FV.

Pasando ahora, con la caracterización de las películas nanocompositas de los ECTs, se tienen dos muestras con NAs-Ag: 6 y 12 gotas, respectivamente. En la primera (figura 3.9), se obtiene un valor de transmitancia máximo de 82.23% en la longitud de 589.5 nm, oscilando entre 80-83%. Por otro lado, para la segunda muestra (figura 3.10), se tiene un pico máximo de 79.65% en la longitud de 631 nm, manteniéndose dentro del rango de 78-80%. Sin embargo, para lograr un análisis más preciso, se toma el valor máximo de transmitancia para ambas muestras en la misma longitud de onda de 589.5 nm, quedando así los valores para las muestras: 6 gotas con 82.23% y 12 gotas con 79.63%. Claramente, existe una disminución en el valor de transmitancia a medida que aumenta la cantidad o densidad de NAs-Ag, como se muestra en la gráfica comparativa de la figura 3.11. Debido a los resultados de transmitancia, ya no sé continuo preparando muestras con mayor cantidad de NAs-Ag, ya que la transmitancia disminuye cae fuera del rango deseado.

A continuación, se muestran los resultados de transmitancia de las películas nanocompositas híbridas de los ECTs pasivadas con TiO₂. En este caso, se lleva a cabo el análisis únicamente de la muestra con 6 gotas de NAs-Ag, ya que es la que presenta

mejores propiedades ópticas de transmitancia. Se puede observar (figura 3.12), que existe una indiscutible mejora de la transmitancia, con un valor máximo de transmitancia de 89.23% en la longitud de 631 nm. Asimismo, se presenta una gráfica comparativa de la transmitancia para esta muestra (figura 3.13), con y sin TiO_2 , en la cual se observa que incluso en la misma longitud de onda de 589.5 nm, existe un aumento del 3.87% con un valor de 86.1%. Por lo que, con la adición de TiO_2 en la película de NAs-Ag/PVA se tiene el aumento del porcentaje en la transmitancia.

Unas de las intenciones de adicionar el TiO_2 es para pasivar la superficie donde se encuentran los NAs-Ag, por lo que debe cumplir una condición importante, la que su espectro de transmitancia sea igual o mayor que el de los NAs-Ag, característica que cumple este material, ya que el dióxido de titanio absorbe en longitudes de onda del UV-Vis cercano, alrededor de 315 nm, logrando una alta transmitancia (>80%) después de ese rango, por lo que no afecta al espectro de absorción ni a la transmitancia de los NAs-Ag. [44] Con base a esto, no se tendría que modificar el espectro de transmitancia de los NAs-Ag, sin embargo en el resultado existe un aumento, que muy posiblemente puede ser atribuido a la reducción de la rugosidad de la superficie de la película nanocomposita (debido a la red de NAs-Ag expuestos en la superficie) logrando que existan una disminución de pérdida de luz debida a reflexiones en la superficie del ECT. Ya que, cuando una superficie es muy rugosa existirá más pérdida de la luz por reflexiones y cuando la rugosidad es menor, el fenómeno de reflexión de la luz en la superficie se reduce, haciendo que más fotones atraviesen la película nanocomposita y aumente así la transmitancia de la película. Al momento de pasivar la superficie del nanocomposito PVA/NAs-Ag con TiO_2 , los espacios de la red aleatoria de NAs-Ag son llenados, por lo que reduce la rugosidad de la superficie del nanocomposito. Además, de que este óxido puede estar mejorando la adhesión de los NAs-Ag que se encuentren en la superficie.

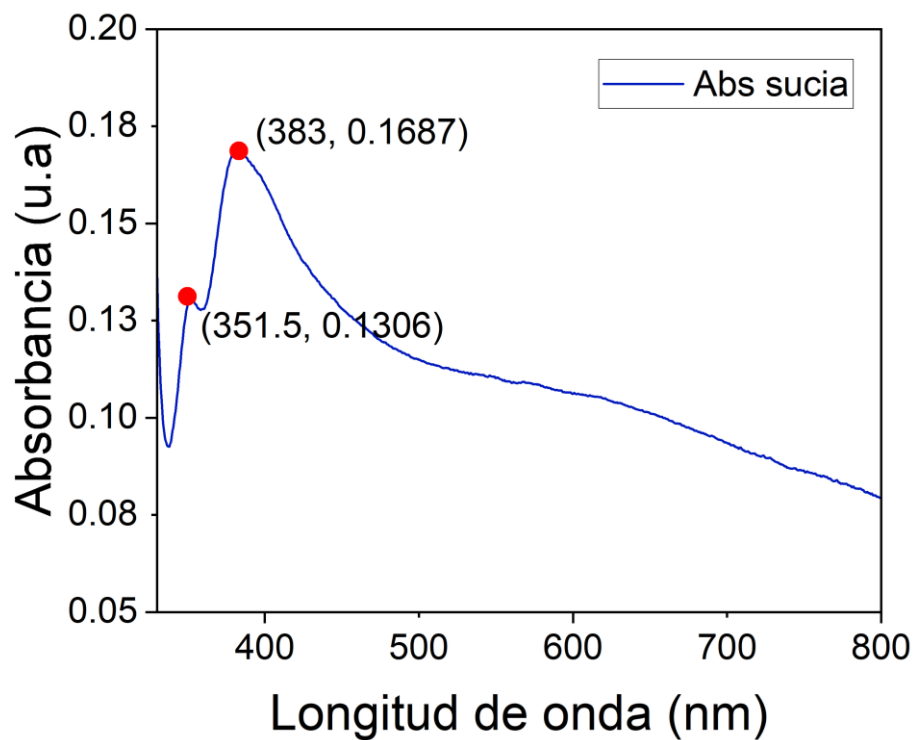


Figura 3.6. Absorbancia (RPSL) de los NAs-Ag sucios.

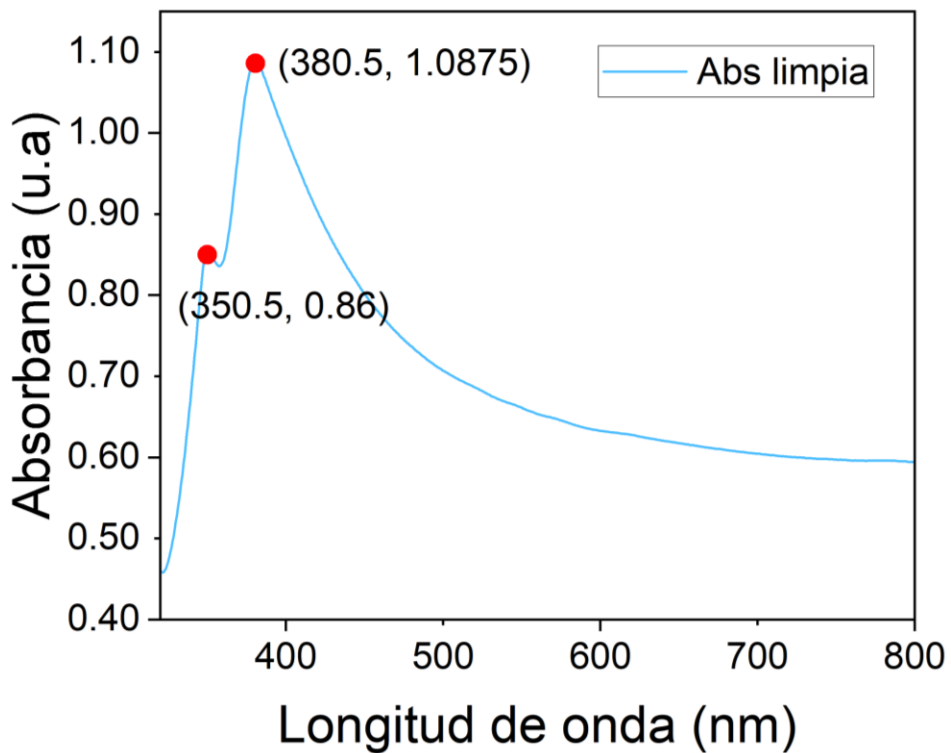


Figura 3.7. Absorbancia (RPSL) de los NAs-Ag limpios.

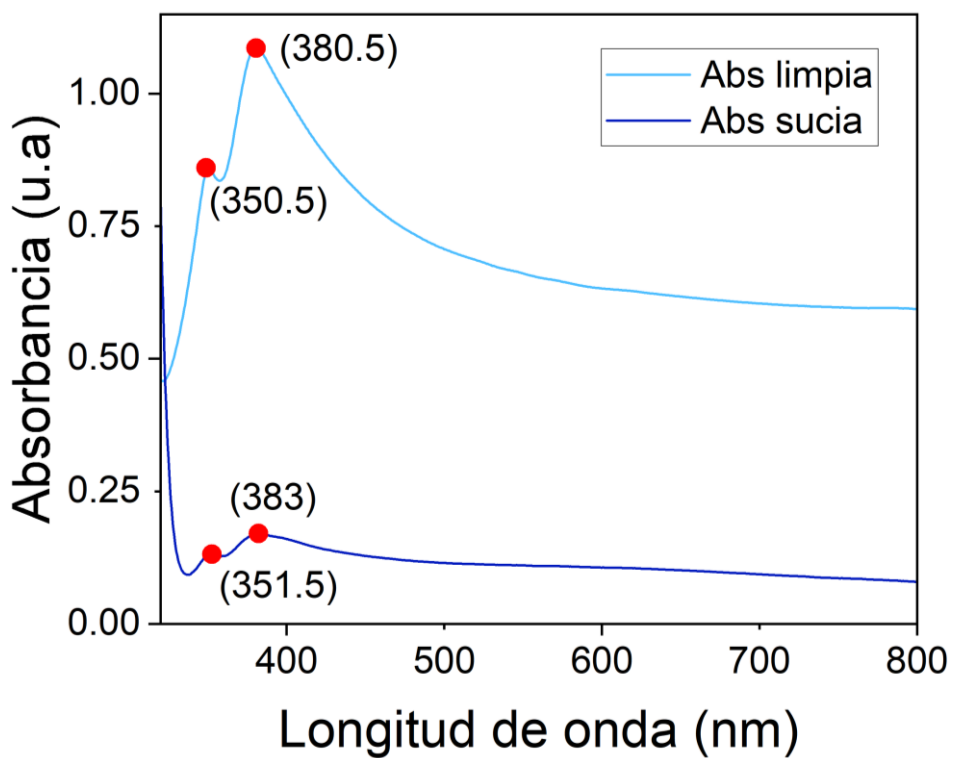


Figura 3.8. Comparación de absorbancia de los NAs-Ag.

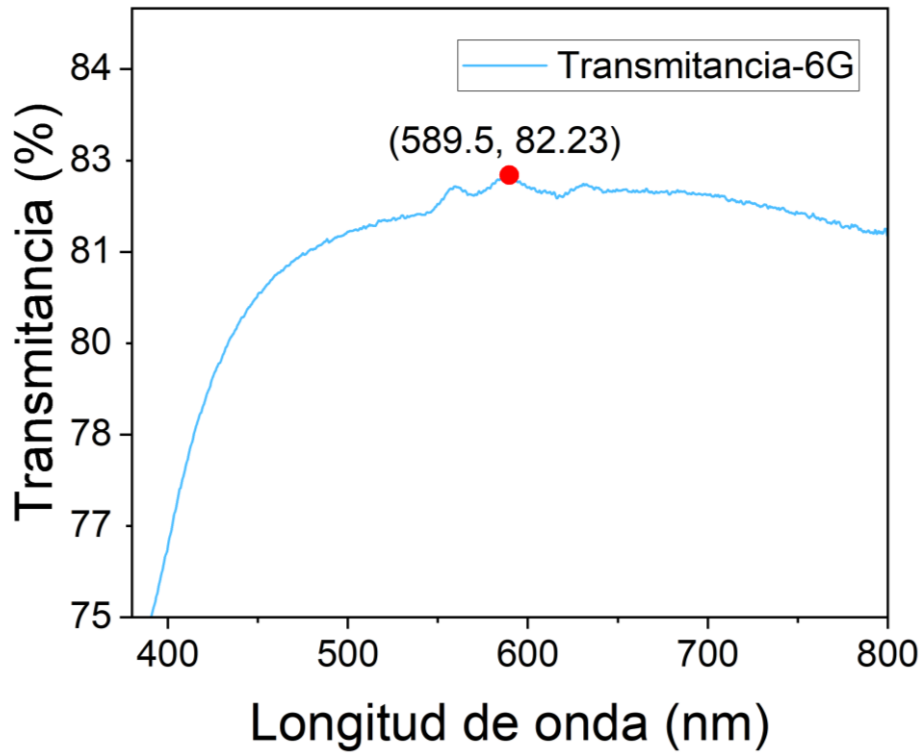


Figura 3.9. Transmitancia de la película nanocomposita NAs-Ag/PVA como ECT (6 gotas de NAs-Ag).

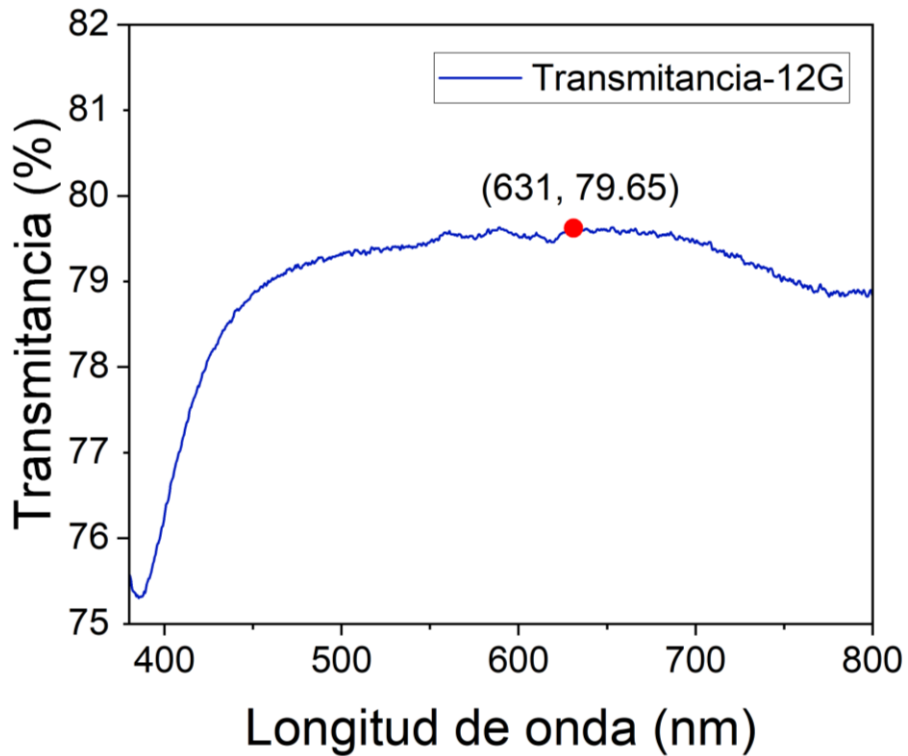


Figura 3.10. Transmitancia de la película nanocomposita NAs-Ag/PVA como ECT (12 gotas de NAs-Ag).

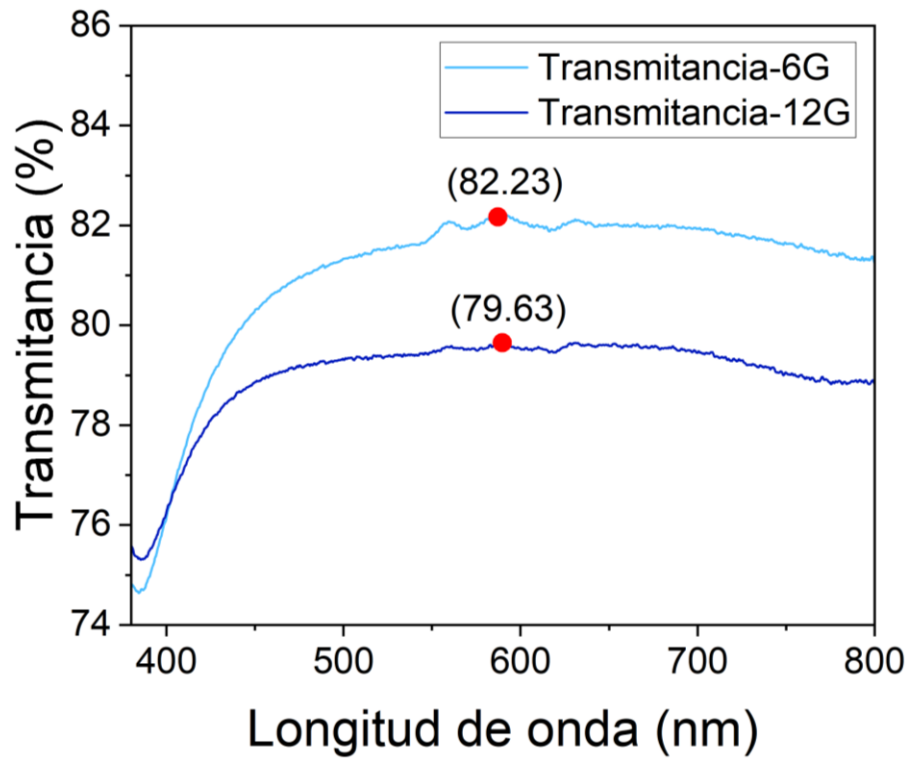


Figura 3.11. Comparación de transmitancia de la película nanocomposita NAs-Ag/PVA (6 y 12 gotas de NAs-Ag).

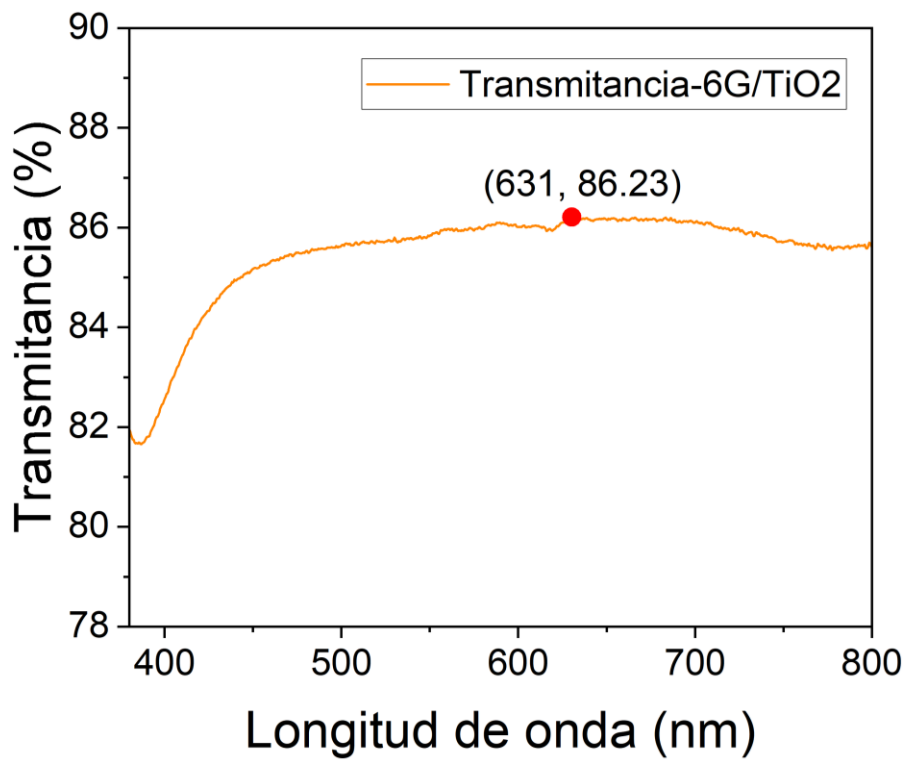


Figura 3.12. Transmittancia de la película nanocomposita híbrida NAs-Ag/PVA/TiO₂ como ETC (6 gotas de NAs-Ag).

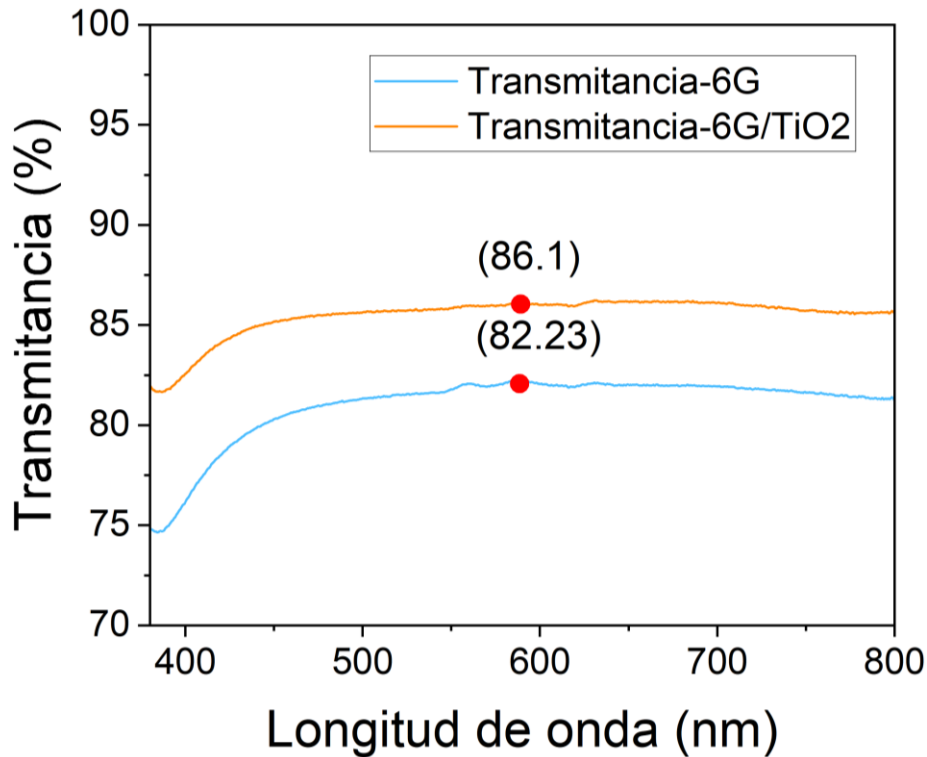


Figura 3.13. Comparación de transmitancia de la película nanocomposita con y sin TiO_2 (6 gotas de NAs-Ag).

Caracterización eléctrica

En este último apartado, se muestran los resultados de la caracterización eléctrica realizadas a las películas nanocompositas. Se parte por el cálculo de la resistencia de hoja (R_S), dada en la ecuación 8, mediante el despeje de esta, es decir: $R_S = R \cdot (W/L)$. Considerando los valores obtenidos de la medición de la resistencia promedio (R) de los ECTs multiplicada por la razón de área (W/L). Sin embargo, en este caso, como se trata de una muestra cuadrada (3×3 cm), el valor de resistencia medido es igual al de la resistencia de hoja, es decir: $W/L = 1 \therefore R_S = R \cdot (1) \Rightarrow R_S = R$.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.14. Estableciendo una relación entre el número de gotas con la resistencia y transmitancia de los ECTs. Iniciando con las muestras que contienen sólo NAs-Ag, se tiene primero la de 6 gotas con valor de $16.6 \Omega/\text{cuadro}$, seguida de la de 12 gotas con $8.1 \Omega/\text{cuadro}$. Se logra apreciar que, al igual que la transmitancia, a medida que se aumenta la cantidad de gotas de NAs-Ag, la resistencia disminuye, debido a que hay mayor presencia de material conductor, lo cual resulta favorable para los ECTs, puesto que, entre menor sea la resistencia, mayor conductividad tendrá. Por este motivo, es que tampoco se realizaron muestras con menos de 6 gotas, ya que además de que no presentaban continuidad eléctrica, el valor de resistencia no era conveniente para las características requeridas por los ECTs. De esta manera, se determina un acuerdo importante entre la transmitancia y resistencia, que es importante tener en consideración para continuar con el análisis y fabricación de los ECTs, de manera que ambas propiedades disminuyen a medida que aumenta la

cantidad de NAs-Ag, no obstante, tienen un efecto opuesto, debido a que, mientras la transmitancia debe mantener un valor alto, la resistencia necesita ser más baja.

Finalmente, en la figura 3.15, se exponen los resultados del valor de resistencia para las películas nanocompuestas híbridas que conforman los ECTs pasivadas por el TiO_2 . Mientras la transmitancia muestra un aumento que se considera importante para los requisitos de los ECTs, la resistencia presenta una ligera variación, creciendo sus valores a $21.6 \Omega/\text{cuadro}$ para la muestra de 6 gotas y $14.6 \Omega/\text{cuadro}$ para la de 12 gotas. Este ligero aumento en la resistencia, es debido a que, el dióxido de titanio (TiO_2) es un material dieléctrico con una resistividad eléctrica de $10 \times 10^{19} \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$, sin embargo, al agregarlo como solución a la película nanocomposita de PVA/NAs-Ag, este solamente pasiva a los NAs-Ag, es decir que sólo recubre la superficie del nanomaterial, sin afectar directamente sus propiedades intrínsecas, en este caso, la resistividad eléctrica de la plata, que como se mencionó anteriormente es de $16.8 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$. [45]

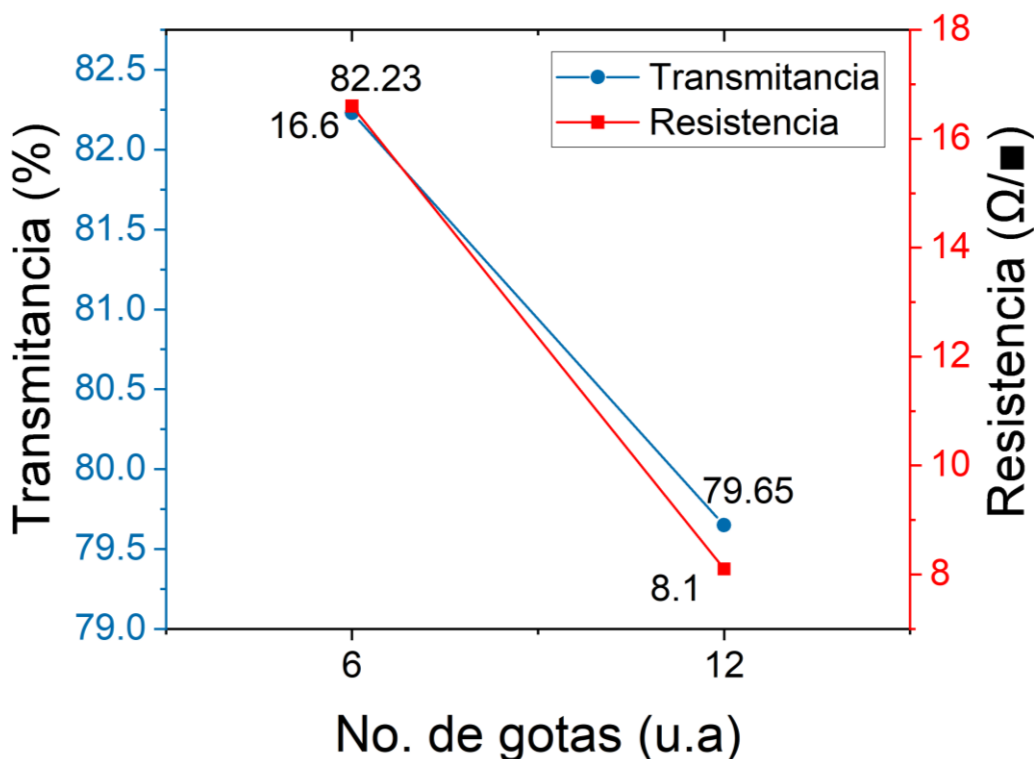


Figura 3.14. Transmitancia y resistencia de hoja vs no. de gotas de los ECTs (PVA/NAs-Ag).

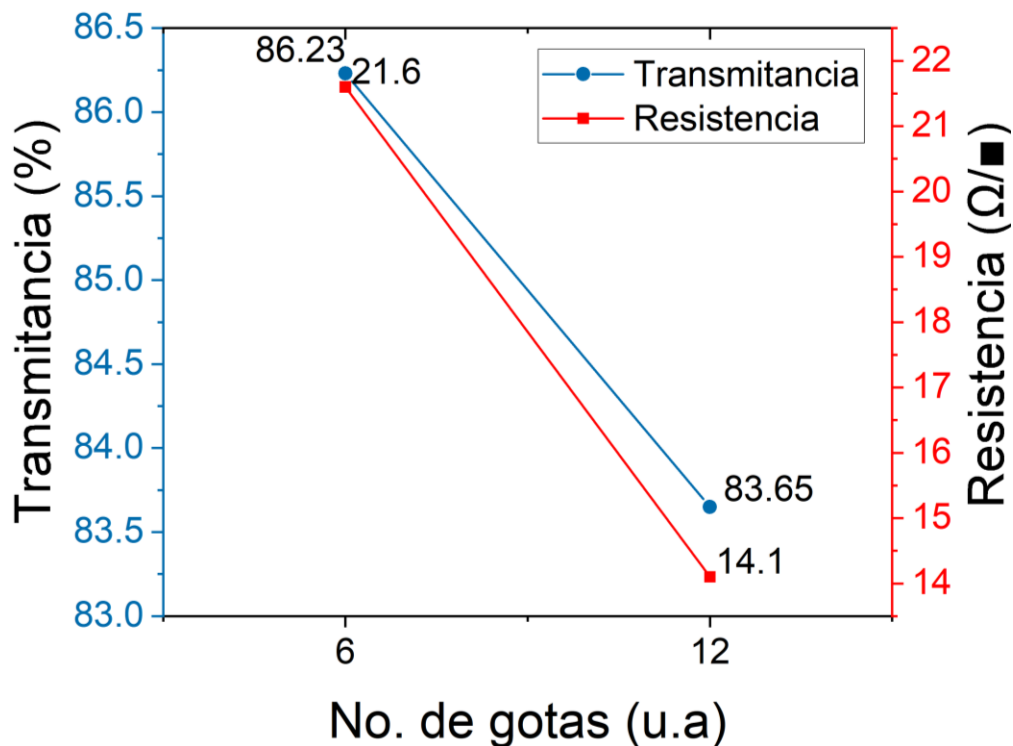


Figura 3.15. Transmitancia y resistencia de hoja vs. no. de gotas de los ECTs (PVA/NAs-Ag/TiO₂).

Caracterización mecánica

Para esta caracterización, los resultados se obtuvieron a partir de una sencilla prueba manual de flexiones. Esta consistió en doblar la película con ayuda de la mano, procurando mantener un mismo ángulo de flexión, que en este caso fue de 85° (figura 3.16), esto con la finalidad de observar si existe algún cambio en el valor de resistencia de hoja después de someter a este esfuerzo mecánico la película nanocomposita híbridas con 6 gotas de solución de NAs-Ag pasivada con TiO₂ (PVA/NAs-Ag/TiO₂). La prueba se realizó un total de 80 veces y los resultados arrojados se observan en la gráfica de la figura 3.17.

En trabajos anteriores, se realizó esta misma prueba, pero solo con la película nanocomposita de NAs-Ag (PVA/NAs-Ag) con la misma cantidad de 6 gotas de solución de NAs-Ag, y sometido al mismo número de flexiones. El cual se reportó que la resistencia de hoja medida después de someterlo a 80 flexiones, se había modificado con un valor de 15 Ω/cuadro respecto al valor inicial de su resistencia, en nuestro caso, esa misma medición fue de 7.2 Ω/cuadro, es decir, en el presente trabajo la variación de la resistencia de hoja fue menor que sin la adición de TiO₂, lo que significa es que el TiO₂ mantiene de una forma más compacta y unido a los NAs-Ag, que al doblar la película estos no sufren una separación o distorsión, haciendo que el aumento en la resistencia sea menor. La transmitancia después de la flexión de la película nanocomposita híbrida se mantiene.



Figura 3.16. Pruebas de flexión realizadas con un ángulo de 85° a la película nanocomposita híbrida (PVA/NAs-Ag/TiO₂).

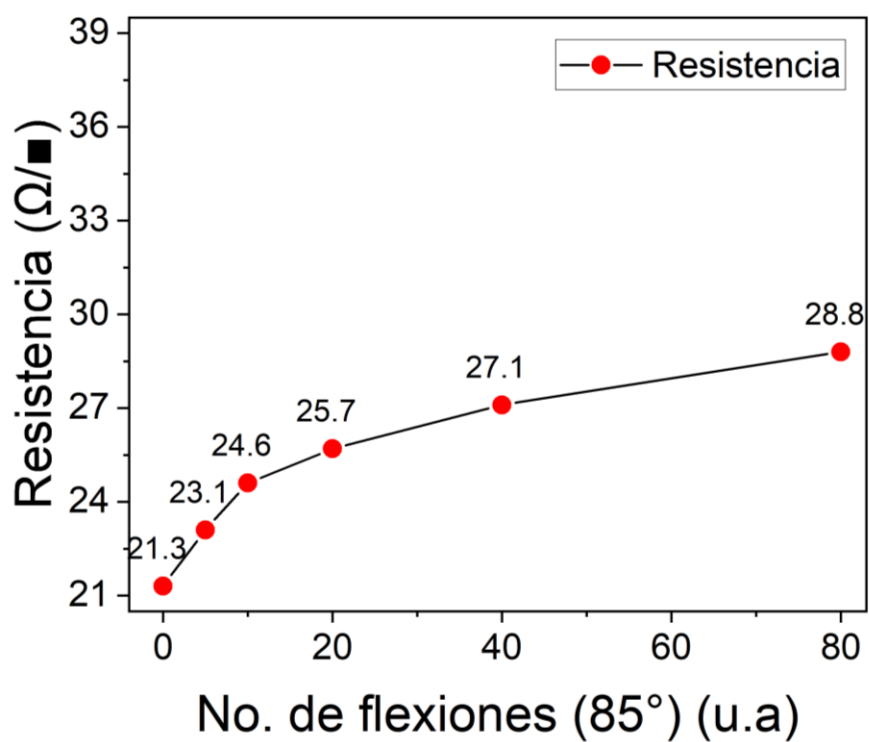


Figura 3.17. Resistencia de hoja vs. no. de flexiones del ECT de la película nanocomposita de PVA/NAs-Ag/TiO₂ después de las pruebas de flexión.

CAPITULO 4. Conclusiones

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de nanoalambres de plata (NAs-Ag) por medio del método químico Poliol, a los cuales se le caracterizó de manera morfológica (microscopía electrónica de barrido: SEM) y óptica (espectroscopía UV-Vis), para su posterior utilización en la fabricación de ECTs flexibles mediante el uso de la técnica de *drop-casting*, a base de una película nanocomposita hecha con una matriz polimérica (polivinilacetato: PVA) y posteriormente, pasivar esta película con dióxido de titanio (TiO_2), con la finalidad de mejorar la película nanocomposita. De esta forma, las películas nanocompositas resultantes, primero la de PVA/NAs-Ag, seguida por la de PVA/NAs-Ag/ TiO_2 , serían caracterizadas de manera morfológica (SEM), óptica (UV-Vis) y eléctrica (método de dos puntas). A partir de ello, se lleva a cabo su análisis y comparación de resultados, así como su evaluación para su posible aplicación como ECTs en celdas fotovoltaicas (FV).

Las conclusiones son las siguientes: La síntesis de NAs-Ag, la cual se realizó exitosamente, puesto que, a partir de la observación de su caracterización óptica, se puede determinar que existe la presencia de NAs-Ag, evidenciando las dos bandas de absorción características de los NAs-Ag, aun cuando la muestra no estaba limpia. Una vez que los NAs-Ag fueron lavados, los picos máximos en sus bandas de absorción, tanto transversal como longitudinal, se ubicaban en las longitudes de 350.5 nm y 380.5 nm, respectivamente. Se tuvo un ligero desplazamiento hacia la izquierda en el pico asociado con la RPSL longitudinal de la muestra limpia con respecto a la sucia, lo que significa que los ECTs tendrían ligeramente una mayor ventana de transmitancia. Por otro lado, el análisis morfológico indicaba que las estructuras obtenidas se encontraban dentro del orden nanométrico esperado, logrando un diámetro promedio de 68.4 nm y de decenas de micrómetros de longitud. Pasando con el método de fabricación de los ECTs empleado, que fue el de *drop-casting*, a partir del cual se realizaron diferentes pruebas y muestras con cantidades diferentes de la solución de NAs-Ag (6 y 12 gotas), manteniendo constante la misma cantidad de PVA y TiO_2 , esto con la finalidad de determinar la influencia de la cantidad de los NAs-Ag y así lograr los mejores valores posibles respecto a las características deseadas por los ECTs. En el caso de la película que contiene solamente NAs-Ag (PVA/NAs-Ag), se obtienen los mejores resultados para la transmitancia con 6 gotas de NAs-Ag, alcanzando un 82.23%, con una resistencia de hoja de 16.6 Ω /cuadro. Mientras que, la muestra con 12 gotas de NAs-Ag presenta una mejora respecto a la resistencia de hoja con 8.1 Ω /cuadro, no obstante, la transmitancia se ve afectada, reduciéndose a un 79.63%. La película nanocomposita híbrida pasivada con TiO_2 (PVA/NAs-Ag/ TiO_2) se fabricó a partir de la película PVA/NAs-Ag de 6 gotas, la cual evidenció una considerable mejora en cuanto a la transmitancia, superando incluso los resultados previamente obtenidos sólo con los NAs-Ag, obteniendo un valor de 86.23%. Este aumento en la transmitancia es atribuido a la reducción de la rugosidad de la superficie de la película nanocomposita (debido a la red de NAs-Ag expuestos en la superficie) lo que hace disminuir la pérdida de la luz por reflexión en la superficie del ECT. Por lo que más fotones atravesarán la película nanocomposita, aumentando así la transmitancia de la película. En cuanto a la resistencia de hoja, esta aumentó su valor ligeramente a 21.6 Ω /cuadro, esto debido a que el TiO_2 tiene una resistividad eléctrica más grande que la plata, lo que hace que la resistencia de hoja de la película aumente ligeramente. A pesar del aumento en el valor de la resistencia de hoja, estos valores se

encuentran dentro del rango de requisito de $< 100 \Omega/\text{cuadro}$ y una buena transmitancia, que es esencial para los ECTs con una alta posibilidad de ser aplicados en celdas FV. Así también, se realizaron pruebas de flexión a la película nanocomposita híbrida donde se evidencio que después de someterlo a 80 flexiones a un ángulo de 85° , su resistencia de hoja tuvo un aumento de tan solo el $7.2 \Omega/\text{cuadro}$. Esta variación es pequeña comparado con otros trabajos utilizando el mismo nanocomposito (PVA/NAs-Ag) sin TiO_2 . Lo que significa, que el TiO_2 mantiene de una forma más compacta y unido a los NAs-Ag, que al doblar la película estos no sufren una separación o distorsión, haciendo que el aumento en la resistencia sea menor. La transmitancia después de la flexión de la película nanocomposita híbrida se mantiene.

Finalmente, las metodologías empleadas resultaron ser bastante viables y favorables para alcanzar los objetivos planteados, ya que los materiales precursores y los equipos e instrumentos empleados fueron accesibles, tanto económica como técnicamente, no obstante, para una aplicación a mayor escala, puede que esto cambie un poco. Esto debido a que, mientras la síntesis de NAs-Ag, puede ser llevada cabo sin mayores inconvenientes mediante el uso del método Poliol, al momento de fabricar los ECTs, el método de *drop-casting* podría ser reemplazado por otras técnicas que han sido estudiadas con este fin, pero que de igual manera presentan buenos resultados. De este modo, se establece un acuerdo importante entre la transmitancia y resistencia, que es fundamental tener en consideración para continuar con el estudio y fabricación de los ECTs, de manera que ambas propiedades disminuyen a medida que aumenta la cantidad de NAs-Ag, no obstante, tienen un efecto opuesto, debido a que, mientras la transmitancia debe mantener un valor alto, la resistencia necesita ser más baja. Con base en esto, se concluye que el ECT que contiene 6 gotas de NAs-Ag es el más favorable y representa un buen punto de partida para su aplicación como un ECT funcional y eficiente en celdas fotovoltaicas, ya que tanto su transmitancia como resistencia de hoja, se encuentran dentro de los parámetros requerido por los ECTs, así como lo planteado en la hipótesis, además de que su propiedad de flexibilidad, gracias a su matriz polimérica, le confiere un gran potencial de aplicación, que puede ser bien aprovechada por los dispositivos optoelectrónico de próxima generación.

El avance tecnológico de la época actual, en todas las áreas de conocimiento, indudablemente se ha visto beneficiado y ha tenido un gran impulso, gracias a las bases y técnicas brindadas por la nanociencia y nanotecnología. En todas las áreas de conocimiento se han logrado importantes descubrimientos e innovaciones para su aplicación, siendo el campo de la electrónica el que ha liderado estos estudios, como es el caso de los electrodos conductores transparentes (ECTs), encontrados en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos hoy en día, incluyendo desde luego, las celdas fotovoltaicas. La necesidad reciente y creciente por encontrar alternativas energéticas más amigables con el medio ambiente, es decir, más sustentables y que al mismo tiempo sean lo más eficientes posibles, ha dado pie a un gran número de investigaciones en torno a estos nuevos materiales, conocidos como nanomateriales, como lo fue el presente trabajo.

Trabajo futuro

A partir de la realización de este trabajo, se considera como trabajo futuro lo siguiente:

- Realizar pruebas relacionadas con la variación de la rugosidad superficial de la película nanocomposita híbrida mediante el uso de AFM o perfilómetro y analizar los cambios en sus propiedades ópticas.
- Realizar pruebas de estabilidad térmica a las películas nanocompositas, para de esta forma, analizar posteriormente sus propiedades eléctricas.

Bibliografía

- [1] N. Akmal, C. Lah y S. Trigueros, «Synthesis and modelling of the mechanical properties of Ag, Au and Cu nanowires,» *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 20, n° 13, pp. 225-261, 2019.
- [2] H. D., H. L. y I. G., «Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene and Metallic Nanostructures,» *Advanced Materials*, vol. 23, n° 13, pp. 1482-1513, 2010.
- [3] W. Jones, J. Chiguma, A. Pachamuthu y D. Santos, «Electrically and Thermally Conducting Nanocomposites for Electronic Applications,» *Materials*, vol. 3, n° 2, pp. 1478-1496, 2010.
- [4] J. Park y H. Park, «Optoelectric Property and Flexibility of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) Thin Film,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 20, n° 6, pp. 3542-3546, 2020.
- [5] P. Ramasamy, D.-M. Seo, S.-H. Kim y J. Kim, «Effects of TiO₂ shells on optical and thermal properties of silver nanowires,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 23, pp. 11651-11657, 2012.
- [6] F. S. F. Morgenstern, D. Kabra, S. Massip, T. J. K. Brenner, P. E. Lyons, J. N. Coleman y R. H. & Friend, «Ag-nanowire films coated with ZnO nanoparticles as a transparent,» *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 18, 2011.
- [7] B. Deng, P.-C. Hsu, G. Chen, B. N. Chandrashekar, L. Liao, Z. Ayitimuda y H. Peng, «Roll-to-Roll Encapsulation of Metal Nanowires between Graphene,» *Nano Letters*, vol. 15, n° 6, pp. 4206-4213, 2015.
- [8] K. Ellmer, «Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes,» *Nature Photonics*, pp. 809-817, 2012.
- [9] D. B. e. David Muñoz Rojas, «Low-cost fabrication of flexible transparent electrodes based on Al doped ZnO and silver nanowire nanocomposites impact of the network density,» *Nanoscale*, vol. 11, n° 12097, p. 11979–12398, 2019.
- [10] e. Kang H, «Polymer-metal hybrid transparent electrodes for flexible electronics,» *Nature Communications*, vol. 6, n° 6503, 2015.
- [11] M. S. Mahmoud y A. Maher, «Synthesis of transparent bio-electrodes for biophysiological measurements based on modified graphene oxide,» *Nanotechnology*, vol. 33, n° 065202, 2022.
- [12] C. Choi, E. Schlenker, H. Ha, J. Cheong y B. Hwang, «Versatile Applications of Silver Nanowire-Based Electrodes and Their Impacts,» *Micromachines*, vol. 14, n° 562, 2023.
- [13] F. A. P., F. A. P. y T. Edwin F., *An introduction to quantum physics*, Norton, 1978.

- [14] W. Shockley y H. J. Queisser, «Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,» *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, p. 510–519, 1961.
- [15] H. J. Hovel, *Solar cells*, Nueva York : New York, Academic Press, Inc., 1975.
- [16] S. S.M. y N. Kwok K., *Physics of Semiconductor Devices*, Nueva York : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [17] M. Aleksandrova, N. Kurtev, V. Videkov, S. Tzanova y S. Schintke, «Material alternative to ITO for transparent conductive electrode in flexible display and photovoltaic devices,» *Microelectronic Engineering*, vol. 145, pp. 112-116, 2015.
- [18] A. Abdul Hai, H. Jinan El, Q. Lama El y A. Alya, «Enhancement of Transparent Conductive Electrodes for Third Generation Photovoltaics,» de *International Conference of Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability*, Beirut, Lebanon, 2017.
- [19] M. Grätzel, «Photoelectrochemical cells,» *Insight*, vol. 414, 2001.
- [20] J.-L. Pautrat, «Nanosciences: Evolution or revolution?,» *Comptes Rendus Physique*, vol. 12, n° 7, pp. 605-613, 2011.
- [21] K. Ariga, M. Li, G. James Richard y J. P Hill, «Nanoarchitectonics: A Conceptual Paradigm for Design and Synthesis of Dimension-Controlled Functional Nanomaterials,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, n° 1, p. 1–13, 2011.
- [22] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari y K. S. Kim, «Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices,» *Progress in Materials Science*, vol. 4, p. 57, 2011.
- [23] G. Cao, «Physical Properties of Nanomaterials,» de *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Londres, Imperial College Press, 2004, pp. 352-384.
- [24] J. Niedziółka-Jönsson y S. Mackowski, «Plasmonics with Metallic Nanowires,» *Materials*, vol. 12, n° 9, pp. 1-21, 2019.
- [25] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin y Y. Xia, «Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures,» *Chemical Reviews*, vol. 111, n° 6, pp. 3669-3712, 2011.
- [26] N. Connor, «Periodic Table,» 13 11 2020. [En línea]. Available: <https://material-properties.org/electrical-resistivity-of-chemical-elements/>.
- [27] S. Manjeet, P. Parteek y K. JunHo, «Solution processed silver-nanowire/zinc oxide based transparent conductive electrode for efficient photovoltaic performance,» *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 16, pp. 151-155, 16 05 2018.

- [28] R. Parthiban, S. Dong-Min, K. Sang-Ho y K. Jinkwon, «Effects of TiO₂ shells on optical and thermal properties of silver nanowires,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p. 11651–11657, 2012.
- [29] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani y F. Rizzolio, «The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine,» *Molecules*, vol. 112, 2020.
- [30] G. Cao, «Applications of Nanomaterials,» de *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Londres, Imperial College Press, 2004, pp. 391-392.
- [31] G. Cao, «Nanocomposites and Nanograined Materials,» de *Applications of Nanomaterials*, Londres, Imperial College Press, 2004, p. 267.
- [32] H.-E. Schaefer, *Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*, Stuttgart: Springer-Verlag, 2010.
- [33] I. Izcara Sanz, «Sensores y biosensores nanoestructurados basados en nanoarcilla para la detección de catecol Autor a : Izcara Sanz, Isabel Tutor a s : Rodríguez Méndez, María Luz García Hernández, Celia Departamento de Química Física y Química Inorgánica Valladolid, Juli,» Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Valladolid, 2019.
- [34] G. L. Gaines, «An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self-assembly,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 147, n° 1, p. 289, 1991.
- [35] Y. Wang, Y. Zheng, C. Z. Huang y Y. Xia, «Synthesis of Ag Nanocubes 18–32 nm in Edge Length: The Effects of Polyol on Reduction Kinetics, Size Control, and Reproducibility,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n° 5, pp. 1941-1951, 2013.
- [36] L. Gou, M. Chipara y . J. M. Zaleski, «Convenient, Rapid Synthesis of Ag Nanowires,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, n° 7, pp. 1755-1760, 2007.
- [37] C. A.H. y B. M.S.H., «Wood: Adhesives,» *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2017.
- [38] K. A. y R. B., «Mechanical performance of polyvinyl acetate (PVA)-based biocomposites,» *Biocomposites*, pp. 347-364, 2015.
- [39] G. Bussetti, S. Trabattoni, S. Uttiya, A. Sassella, M. Riva, A. Picone y M. Finazzi, «Bussetti, G., Trabattoni, S., Uttiya, S., Sassella, A., Riva, M., Picone, A., ... FinazziControlling drop-casting deposition of 2D Pt-octaethyl porphyrin layers on graphite,» *Synthetic Metals*, vol. 195, pp. 201-207, 2014.
- [40] E. C. Garnett, M. L. Brongersma, Y. C. y M. D. McGehee, «Nanowire Solar Cells,» *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 269-295, 2011.

- [41] J. Tom, «Technology Networks: Analysis & Separations,» 30 06 2021. [En línea]. Available: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>.
- [42] O. E., «Métodos ópticos de análisis,» *Reverté*, 2003.
- [43] H. Khaligh, «Silver nanowire transparent electrodes for device applications,» University of Waterloo, Canada, 2016.
- [44] G. Kandregula, A. Chinthakuntla, K. Venkateswara Rao, C. C. Shilpa y V. Rajendar, «Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Using Hibiscus Flower Extract,» de *ICEMS*, 2014.
- [45] A. Materials, «Titanium Dioxide - Titania (TiO₂),» 2002. [En línea]. Available: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1179>.
- [46] Y. Woo, «Transparent Conductive Electrodes Based on Graphene-Related Materials,» *Micromachines*, vol. 10, n° 13, pp. 1-27, 2018.
- [47] P. Kou, L. Yang, K. Chi y S. He, «Large-area and uniform transparent electrodes fabricated by polymethylmethacrylate-assisted spin-coating of silver nanowires on rigid and flexible substrates,» *Optical Materials Express*, vol. 5, n° 10, 2015.