



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

**CELIDAS SOLARES HÍBRIDAS CON CAPAS COMPACTAS DE  
TiO<sub>2</sub> IMPURIFICADAS CON CATIONES TRIVALENTES**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
JOSÉ GARCÍA CERRILLO

TUTOR  
DRA. HAILIN ZHAO HU  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

TEMIXCO, MORELOS, OCTUBRE DE 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Arturo Fernández Madrigal  
Secretario: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez  
Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu  
1<sup>er.</sup> Suplente: Dra. María Elena Nicho Díaz  
2<sup>d o.</sup> Suplente: Dr. Hugo Jorge Cortina Marrero

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables, UNAM; Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM; Universidad de Sonora.

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. HAILIN ZHAO HU

-----  
**FIRMA**

## Agradecimientos

A Dios.

A mis padres, José García Mendoza y Zenaida Cerrillo Campos, quienes me han impulsado con su cariño, ejemplo, sacrificio, esfuerzo e inconformismo.

A mis hermanos, Diana y Arturo, quienes han crecido conmigo y de quienes estoy completamente orgulloso. Tienen un presente y un futuro increíble.

A mis amigos Javier, Diana, Karla, Rosita, Omar y Luis, con quienes tengo la suerte de caminar por rutas similares, aprendiendo a crecer y a compartir las cosas buenas y no tan buenas que la vida nos va dando.

A todos los compañeros de la maestría, con quienes me he divertido demasiado; ha sido un placer compartir con ustedes esta etapa de la vida.

A mi asesora, la Dra. Hailin Zhao Hu, quien me ha compartido generosamente sus conocimientos, comprensión, atención y tiempo, por su gran paciencia y apoyo para seguir superándome.

A Paola, quien fue de gran ayuda en el depósito de las películas de perovskita mixta, así como a Armando y Jaime, quienes colaboraron en la preparación de sustratos y en otras actividades experimentales.

A todos los compañeros del laboratorio, por compartirme sus conocimientos y por tenerme paciencia; ha sido un gusto muy grande trabajar con ustedes y pasar momentos divertidos a su lado.

A los técnicos académicos del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), la M. en C. María Luisa Ramón García por las mediciones de XRD, el Ing. Rogelio Morán Elvira por las imágenes de SEM, al Dr. Roberto Sato Berrú y el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM) por las mediciones de espectroscopía Raman y al Dr. Roberto Mora Monroy de la Universidad de Sonora por las mediciones de XPS.

A los sinodales del examen de grado, Dr. Arturo Fernández Madrigal, Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, Dra. María Elena Nicho Díaz y Dr. Hugo Jorge Cortina Marrero, quienes realizaron importantes observaciones que ayudaron sustancialmente a darle mayor rigurosidad a este esfuerzo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la confianza que depositaron en mí para llevar a cabo mis estudios de maestría.

---

## Agradecimientos

Se reconoce y agradece particularmente el apoyo recibido mediante los siguientes proyectos de investigación, gracias a los cuales se obtuvieron los recursos económicos para llevar a cabo los estudios experimentales presentados en este trabajo.

- ❖ UNAM PAPIIT-IN106416
- ❖ CONACyT CB/2012-No.178023
- ❖ Proyecto Estratégico no. 27 del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol)

*La sede de la soberanía está en la Universidad*  
Pablo Giussani

*El mejor regalo que una persona puede darle a otra es brindarle su confianza*  
Anónimo

*Todavía está abierta la Tierra a las almas grandes*  
Friedrich Nietzsche

---

## Índice

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tablas.....	v
Resumen.....	vii
Abstract.....	viii
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1. Marco teórico.....	1
1.1.1. Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	1
1.1.1.1. Estructura y propiedades.....	1
1.1.1.2. Síntesis mediante el método sol-gel.....	4
1.1.1.3. Impurificación.....	7
1.1.2. Celdas solares.....	11
1.1.2.1. Tercera generación de celdas solares.....	14
1.1.1.2.1. Celdas solares orgánicas.....	14
1.1.1.2.2. Celdas solares sensibilizadas con colorante...	16
1.1.1.2.3. Celdas solares híbridas de perovskita.....	18
1.1.1.2.3.1. Antecedentes.....	19
1.1.1.2.3.2. Estructura, estabilidad y propiedades.....	20
1.1.1.2.3.3. Celdas n-i-p.....	22
1.3. Justificación.....	26
1.4. Objetivos.....	26
1.4.1. Objetivos generales.....	26
1.4.2. Objetivos particulares.....	27
1.5. Hipótesis.....	27
1.6. Aportaciones.....	28
<b>Capítulo 2. Materiales y métodos</b>	
2.1. Sustancias y materiales precursores.....	29
2.1.1. Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	29
2.1.2. Haluro de metilamonio y plomo (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> , perovskita mixta).....	29
2.1.3. Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT).....	30
2.1.4. Materiales adicionales para la fabricación de celdas solares.....	30
2.2. Preparación de materiales.....	30
2.2.1. Capa compacta de dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	30
2.2.1.1. Capa compacta de dióxido de titanio impurificado con cationes trivalentes: Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> y Bi <sup>3+</sup> .....	30
2.2.2. Haluro de metilamonio y plomo (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> , perovskita mixta).....	31
2.2.3. Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT).....	31
2.2.4. Pintura de carbón.....	31
2.3. Fabricación de celdas solares híbridas.....	31
2.3.1. Grabado y lavado de sustratos conductores.....	32

Capítulo 2. Materiales y métodos (continuación)	
2.3.2. Depósito de capas compactas de dióxido de titanio.....	32
2.3.3. Depósito del haluro de metilamonio y plomo.....	32
2.3.4. Depósito del poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) .....	32
2.3.5. Depósito de pintura de carbón.....	33
2.3.6. Depósito de oro.....	33
2.4. Técnicas de caracterización.....	33
2.4.1. Caracterización morfológica.....	33
2.4.1.1. Microscopía Óptica.....	33
2.4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	33
2.4.2. Caracterización estructural.....	33
2.4.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) .....	33
2.4.2.2. Espectroscopía Raman.....	33
2.4.3. Caracterización eléctrica: Conductividad por dos puntas.....	33
2.4.4. Caracterización óptica.....	34
2.4.4.1. Espectroscopía de rango ultravioleta-visible (UV-Vis)	34
2.4.4.2. Espectrometría de Fotoluminiscencia.....	34
2.4.5. Caracterización elemental.....	34
2.4.5.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) .....	34
2.4.5.2. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) .....	34
2.4.6. Caracterización de celdas solares híbridas: característica corriente-voltaje.....	34
<b>Capítulo 3. Resultados y análisis</b>	
3.1. Caracterización morfológica.....	35
3.1.1. Microscopía Óptica.....	35
3.1.1.1. Películas individuales de TiO <sub>2</sub> .....	35
3.1.1.2. Películas dobles de TiO <sub>2</sub> .....	36
3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	40
3.1.2.1. Películas individuales de TiO <sub>2</sub> .....	40
3.1.2.2. Películas dobles de TiO <sub>2</sub> .....	41
3.2. Caracterización estructural.....	43
3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) .....	43
3.2.1.1. En función de la temperatura.....	43
3.2.1.2. En función del elemento impurificante.....	48
3.2.2. Espectroscopía Raman.....	52
3.3. Caracterización eléctrica: Conductividad por dos puntas.....	55
3.3.1. Películas individuales de TiO <sub>2</sub> .....	57
3.3.2. Películas dobles de TiO <sub>2</sub> .....	60
3.4. Caracterización óptica.....	62
3.4.1. Espectroscopía de rango ultravioleta-visible (UV-Vis).....	62
3.4.1.1. Películas individuales de TiO <sub>2</sub> .....	62
3.4.1.2. Películas dobles de TiO <sub>2</sub> .....	68

---

Capítulo 3. Resultados y análisis (continuación)	
3.4.2. Espectrometría de Fotoluminiscencia.....	73
3.4.2.1. Películas individuales de TiO <sub>2</sub> .....	74
3.4.2.2. Películas dobles de TiO <sub>2</sub> .....	76
3.4.3. Comparación de métodos de cálculo de band gap.....	77
3.5. Caracterización elemental.....	80
3.5.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	80
3.5.2. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)..	81
3.6. Caracterización de celdas solares híbridas: característica corriente-voltaje (J-V) .....	87
3.6.1. Celdas solares con capa compacta individual de TiO <sub>2</sub> .....	87
3.6.2. Celdas solares con capa compacta doble de TiO <sub>2</sub> .....	91
3.6.2.1. Tratamiento térmico a 450°C.....	91
3.6.2.2. Tratamiento térmico a 550°C.....	94
<b>Conclusiones.....</b>	<b>98</b>
<b>Observaciones para trabajo futuro.....</b>	<b>99</b>
<b>Apéndice</b>	
A1. Conceptos básicos.....	100
A1.1. Radiación solar.....	100
A1.2. Materiales semiconductores.....	102
A1.3. Unión p-n.....	106
A2. Comparación de métodos de cálculo de band gap.....	109
<b>Referencias.....</b>	<b>112</b>

---

---

## Índice de Figuras

No. de Figura	Descripción	Página
1.1.1	Estructura cristalina de la fase anatasa (73)	2
1.1.2	Mecanismo de captura y liberación de electrones móviles en el TiO <sub>2</sub> . (a) Captura de electrones de la banda de conducción y (b) transporte a través de trampas superficiales hasta su liberación	3
1.1.3	Efectos electrónicos causados por impurezas en el TiO <sub>2</sub> (a) sin impurificar, (b) impurificado a concentración óptima, (c) impurificado en exceso	8
1.1.4	Formación de la especie inestable Ti <sup>3+</sup> . (a) Red sin defectos, (b) vacancia de oxígeno, (c) captura de electrones libres	9
1.1.5	Red cristalina del TiO <sub>2</sub> impurificada con un catión trivalente (Al <sup>3+</sup> )	10
1.1.6	Vista lateral de una celda solar convencional con una homounión p-n	11
1.1.7	Característica J-V de celdas solares y sus elementos descriptivos	12
1.1.8	Estructuras de celdas orgánicas. (a) Heterounión plana (bicapa) y (b) Heterounión mixta en bulto	15
1.1.9	Estructura y mecanismo de las celdas solares sensibilizadas con colorante	17
1.1.10	Estructura cristalina de la perovskita	20
1.1.11	Estructura de bandas de celdas solares comunes de perovskita	22
1.1.12	Funcionamiento de celdas solares de perovskita en configuración n-i-p	23
2.3.1	Secuencia de depósitos de las celdas solares híbridas fabricadas	31
3.1.1	Microfotografías de películas individuales de TiO <sub>2</sub> tratadas térmicamente a (a) 150°C, (b) 250°C, (c) 350°C, (d) 450°C, (e) 550°C y (f) 600°C	35
3.1.2	Microfotografías de películas dobles de TiO <sub>2</sub> tratadas térmicamente a (a) 150°C, (b) 250°C, (c) 350°C, (d) 450°C, (e) 550°C y (f) 600°C	36
3.1.3	Microfotografías de películas de TiO <sub>2</sub> en vidrio (a) antes del primer horneado a 450°C, (b) después del primer horneado y (c) después del segundo horneado	37
3.1.4	Microfotografías de películas de TiO <sub>2</sub> en vidrio recubierto con FTO (a) antes del primer horneado, (b) después del primer horneado y (c) después del segundo horneado	38

No. de Figura	Descripción	Página
3.1.5	Microfotografías de películas de TiO <sub>2</sub> en vidrio recubierto con FTO depositadas a (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm y (c) 3000 rpm	39
3.1.6	Microfotografías de una película individual de TiO <sub>2</sub> depositada en un sustrato de vidrio (espesor de 31 nm); (a) zona de baja densidad de defectos y (b) zona con agregados sólidos	40
3.1.7	Microfotografías de películas dobles de TiO <sub>2</sub> depositadas en sustratos de vidrio. (a) y (b): TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> , (c) y (d) TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> , (e) y (f) TiO <sub>2</sub> /0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> , (g) y (h) TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	42
3.2.1	Difractograma de películas dobles de TiO <sub>2</sub> tratadas térmicamente a diferentes temperaturas	44
3.2.2	Variación de los parámetros cristalográficos de películas dobles de TiO <sub>2</sub> puro en función de la temperatura	46
3.2.3	Difractograma de películas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificadas (T <sub>tt</sub> = 450°C)	48
3.2.4	Variación de los parámetros cristalográficos de películas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificadas (T <sub>tt</sub> = 450°C)	50
3.2.5	(a) Pico principal de TiO <sub>2</sub> en espectrogramas Raman de películas dobles impurificadas y (b) desplazamientos e intensidades de los picos máximos de TiO <sub>2</sub>	53
3.3.1	(a) Preparación de las películas de TiO <sub>2</sub> para la medición de su conductividad eléctrica por dos puntas y (b) medición de (foto)conductividad de una película individual	56
3.3.2	Conductividad de películas individuales de TiO <sub>2</sub> impurificadas con (a) Al <sup>3+</sup> , (b) Fe <sup>3+</sup> y (c) Bi <sup>3+</sup> (T <sub>tt</sub> =450°C)	57
3.3.3	Conductividad eléctrica de películas individuales de TiO <sub>2</sub> puro en función de la temperatura de horneado	59
3.3.4	Conductividad eléctrica de películas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificado (T <sub>tt</sub> = 450°C)	60
3.4.1	(a) Espectrofotograma de transmitancia y reflectancia de una película individual de TiO <sub>2</sub> tratada a 450°C y (b) su correspondiente curva de absorbancia para determinar el ancho de banda energética (band gap)	63
3.4.2	Espectrofotogramas de películas individuales de TiO <sub>2</sub> tratadas a diferentes temperaturas en los rangos (a) ultravioleta y (b) visible	64

No. de Figura	Descripción	Página
3.4.3	Espectrofotogramas reducidos en la zona visible del espectro de radiación electromagnética de (a) transmitancia y (b) reflectancia (películas individuales de TiO <sub>2</sub> impurificado)	66
3.4.4	Band gap de películas individuales de TiO <sub>2</sub> impurificadas con distintas concentraciones de (a) Al <sup>3+</sup> , (b) Fe <sup>3+</sup> y (c) Bi <sup>3+</sup>	67
3.4.5	(a) y (b) Espectrofotogramas completos de transmitancia y reflectancia de películas dobles de TiO <sub>2</sub> , (c) y (d) transmitancia y reflectancia de películas dobles en la zona visible del espectro electromagnético	69
3.4.6	(a) Espectrofotograma de absorbancia reducido para determinación del ancho de banda energética (band gap) de la película doble TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> y (b) valores determinados para distintas películas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificadas	71
3.4.7	(a) Espectrofotograma de depósitos individuales y dobles de TiO <sub>2</sub> puro sobre FTO y (b) determinación del band gap del TiO <sub>2</sub>	72
3.4.8	Espectrogramas de fotoluminiscencia de películas individuales de TiO <sub>2</sub> impurificado al (a) 1.0% mol de Al <sup>3+</sup> , 0.40% de Fe <sup>3+</sup> y 0.05% de Bi <sup>3+</sup> y (b) 5.0% de Al <sup>3+</sup> , 4.0% de Fe <sup>3+</sup> y 3.0% de Bi <sup>3+</sup>	74
3.4.9	Estructura electrónica de la muestra individual impurificada al 1.0% Al <sup>3+</sup>	75
3.4.10	(a) Espectrogramas de fotoluminiscencia de películas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificado y (b) estructura electrónica de la película doble impurificada TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	77
3.5.1	Análisis EDS de (a) una película individual de TiO <sub>2</sub> (31 nm), (b) película doble de TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (62 nm), (c) TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> , (d) TiO <sub>2</sub> /0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> , (e) TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	80
3.5.2	Espectro completo de XPS de la película doble TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (para un ánodo de Mg)	82
3.5.3	Espectrogramas XPS de las especies químicas comunes en las capas compactas dobles de TiO <sub>2</sub> . (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Ti 2p	83
3.5.4	Espectrogramas XPS de las especies químicas impurificantes en las capas compactas dobles de TiO <sub>2</sub> . (a) Al 2p, (b) Fe 2p, (c) Bi 4f	85
3.6.1	(a) Característica J-V en oscuridad de celdas solares híbridas con capas compactas individuales de TiO <sub>2</sub> impurificado y (b) característica J-V bajo irradiancia solar simulada de 100 mW/cm <sup>2</sup>	88

No. de Figura	Descripción	Página
3.6.2	Procesos de recombinación en los que está involucrada la capa compacta de TiO <sub>2</sub>	89
3.6.3	Gráfica de parámetros normalizados de celdas solares híbridas con capas compactas individuales de TiO <sub>2</sub> impurificado	90
3.6.4	(a) Característica J-V en oscuridad de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificado y (b) característica J-V bajo irradiación solar simulada de 100 mW/cm <sup>2</sup> (T <sub>tt</sub> = 450°C)	92
3.6.5	Gráfica de parámetros normalizados de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificado. (a) T <sub>tt</sub> = 450°C, (b) T <sub>tt</sub> = 550°C	93
3.6.6	Comparación de parámetros fotovoltaicos de celdas solares con distintos tipos de capas compactas. (a) Densidad de corriente de corto circuito, (b) voltaje a circuito abierto, (c) factor de llenado y (d) eficiencia de conversión de energía	95
A1.1	Espectro de radiación de cuerpo negro a 5800 K y estándar AM1.5	101
A1.2	Generación de electrones y huecos en materiales semiconductores	103
A1.3	Nivel de Fermi en semiconductores tipo p y n	106
A1.4	Semiconductores tipo p y n (a) aislados y (b) en contacto bajo equilibrio térmico	107
A2.1	Determinación del band gap de TiO <sub>2</sub> en película (a) individual y (b) doble utilizando el coeficiente de absorción no riguroso	111

## Índice de Tablas

No. de Tabla	Descripción	Página
2.1.1	Sustancias utilizadas para la síntesis de TiO <sub>2</sub> puro e impurificado	29
2.1.2	Sustancias utilizadas para la síntesis del haluro de metilamonio y plomo	29
2.1.3	Sustancias utilizadas para la preparación del P3HT	30
2.1.4	Materiales utilizados como electrodos de recolección de huecos	30
3.1.1	Resumen de resultados de Microscopía Óptica	39
3.1.2	Resumen de resultados de Microscopía Electrónica de Barrido	43
3.2.1	Resultados del análisis cristalográfico de las películas dobles de TiO <sub>2</sub> puro tratadas térmicamente a diferentes temperaturas	47
3.2.2	Resultados del análisis cristalográfico de las películas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificadas (T <sub>tit</sub> = 450°C)	49
3.2.3	Resumen de resultados de Difracción de Rayos X	51
3.2.4	Resumen de resultados de la Espectroscopía Raman	55
3.3.1	Concentración de elementos impurificantes con la mayor conductividad en películas individuales de TiO <sub>2</sub>	58
3.3.2	Tamaño de cristal y conductividad eléctrica de películas de TiO <sub>2</sub> puro a distintas temperaturas de tratamiento térmico.	59
3.3.3	Conductividades eléctricas de las mejores películas dobles impurificadas con cationes trivalentes	61
3.3.4	Resumen de resultados de la conductividad eléctrica por dos puntas	62
3.4.1	Ancho de banda energética de películas individuales de TiO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas de horneado	64
3.4.2	Efectos causados por la impurificación en las propiedades ópticas de las películas individuales tratadas a 450°C	66
3.4.3	Ancho de banda energética de películas individuales de TiO <sub>2</sub> impurificadas	67
3.4.4	Configuración electrónica simplificada de las especies químicas en el TiO <sub>2</sub> e impurificantes	68
3.4.5	Efectos causados por la impurificación en las propiedades ópticas de las películas dobles tratadas a 450°C (zona visible)	70
3.4.6	Ancho de banda energética de películas dobles de TiO <sub>2</sub> impurificadas.	71
3.4.7	Band gap de capas compactas de TiO <sub>2</sub> impurificadas (reportadas)	71

No. de Tabla	Descripción	Página
3.4.8	Resumen de resultados de la Espectrofotometría de rango ultravioleta-visible (Uv-Vis)	73
3.4.9	Resumen de resultados de la Espectroscopía de Fotoluminiscencia	77
3.5.1	Tipo de desplazamiento de energía de enlace para cada película doble impurificada (respecto a $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ )	84
3.5.2	Resumen de resultados de la caracterización elemental	86
3.6.1	Parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas con capas compactas individuales de $\text{TiO}_2$ impurificado	87
3.6.2	Parámetros fotovoltaicos celdas solares híbridas con capas compactas dobles de $\text{TiO}_2$ impurificado ( $T_{\text{it}}= 450^\circ\text{C}$ )	91
3.6.3	Parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de $\text{TiO}_2$ impurificado ( $T_{\text{it}}= 550^\circ\text{C}$ )	94
3.6.4	Parámetros fotovoltaicos reportados de celdas solares de perovskita con capas de $\text{TiO}_2$ impurificadas	96
3.6.5	Resumen de los resultados de las celdas solares de perovskita con capas individuales y dobles de $\text{TiO}_2$	97
A2.1	Band gap calculado a través de diferentes métodos ( $\alpha$ riguroso)	109
A2.2	Band gap calculado a través de diferentes métodos ( $\alpha$ no riguroso)	111

## **Celdas solares híbridas con capas compactas de TiO<sub>2</sub> impurificadas con cationes trivalentes**

**Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería,  
Energía-Fuentes Renovables, realizada por**

**José García Cerrillo**

**Directora de tesis: Dra. Hailin Zhao Hu**

### **Resumen**

Se estudió la síntesis de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) a través del método sol-gel en forma de capas compactas depositadas mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (o spin-coating), a través de la cual se obtuvieron películas con defectos morfológicos tales como huecos y residuos de sustancias precursoras insertadas en la superficie de las mismas. La densidad de defectos fue reducida gracias al depósito de una segunda película según lo observado mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

La adición de una segunda película provocó la disminución de la conductividad eléctrica de la capa completa, por lo que se investigó la impurificación con cationes trivalentes de aluminio, hierro (III) y bismuto (III) como posible solución al problema del limitado transporte eléctrico, alcanzando un aumento de casi 21 veces -respecto a la capa sin impurificar- con una capa compacta doble impurificada al 0.40% mol de hierro (III).

Finalmente, las capas compactas individuales y dobles se incorporaron en celdas solares híbridas como capas transportadoras de electrones, usando un tipo de perovskita mixta llamada cloruro-yoduro de metilamonio y plomo como absorbedor de radiación y una película delgada de poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) como capa transportadora de huecos. Se obtuvo la mayor eficiencia de conversión de energía con una película de TiO<sub>2</sub> impurificada al 1.0% mol de aluminio, lo cual podría deberse a su mejor morfología y a la mayor cantidad de cationes impurificantes en su superficie.

## **Hybrid solar cells with TiO<sub>2</sub> compact layers unpurified with trivalent cations**

**Thesis to obtain the degree in Master in Engineering,  
Energy-Renewable Sources, written by**

**José García Cerrillo**

**Thesis adviser: Dra. Hailin Zhao Hu**

### **Abstract**

The synthesis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) was studied through the sol-gel method in the form of compact layers deposited by spin-coating, obtaining thin films with morphological defects like pinholes and residues of precursor substances inserted on the film surface. The density of defects was reduced via the deposition of a second layer as observed through optical microscopy and scanning electron microscopy.

The addition of a second film caused the decrease in the electrical conductivity of the whole layer, for which the doping with trivalent cations of aluminum, iron (III) and bismuth (III) was investigated as a possible solution to the issue of the limited electrical transport, achieving a 21-fold increase -with respect to the undoped layer- with a double compact layer doped at 0.40% mol of iron (III).

Finally, the single and double compact layers were incorporated into hybrid solar cells as electron transporting layers, using a type of perovskite named methylammonium lead iodide-chloride as the absorber of radiation and a thin layer of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyil) as the hole transporting layer. The largest efficiency was obtained with a TiO<sub>2</sub> layer doped at 1.0% mol of aluminum, which could be due to its better morphology and the larger quantity of doping cations at its surface.

## Capítulo 1. Introducción

### 1.1. Marco teórico

#### 1.1.1. Dióxido de titanio ( $TiO_2$ )

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) se ha convertido en uno de los materiales semiconductores más empleados en la investigación básica y aplicada orientada a resolver problemas medioambientales y energéticos, por lo que su aplicación en los modernos dispositivos diseñados para ayudar a resolver estos problemas será frecuente. En julio de 1972, un año antes de que estallara la crisis energética mundial debida a la escasez de petróleo en los países industrializados y a su consecuente aumento de precio, Akira Fujishima y Kenichi Honda reportaron en *Nature* la separación del agua en sus componentes gaseosos, oxígeno e hidrógeno, mediante un proceso fotoelectroquímico llevado a cabo en la superficie de un electrodo compuesto de dióxido de titanio (1); este artículo -de tan sólo dos páginas- fue el origen del aumento significativo en la investigación de las propiedades fundamentales del  $TiO_2$  que son el sustento de múltiples aplicaciones, empezando por la producción sustentable de combustibles como el  $H_2$  a través de la separación del agua -la cual es una meta largamente anhelada por la comunidad científica (2)-.

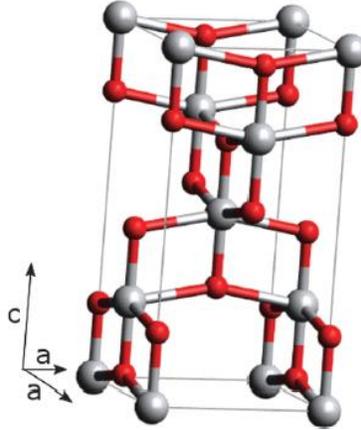
##### 1.1.1.1. Estructura y propiedades

El  $TiO_2$  tiene un band gap de 3.0 eV para la fase rutilo y 3.2 eV para la fase anatasa, por lo que sólo puede absorber energía de radiación ultravioleta; ésta es la causa de su baja eficiencia de conversión energética. A pesar de ello, es el material semiconductor más usado en este tipo de aplicaciones. Se ha intentado mejorar su absorción óptica -hacia el espectro visible- mediante la introducción de elementos diferentes al Ti y al O además del uso de otros materiales para la separación del agua, sin embargo, estos enfoques no han producido los resultados deseados (3).

La fase termodinámicamente más estable del  $TiO_2$  es el rutilo, el cual posee la menor energía libre a comparación de las otras dos fases: anatasa y broquita. Puede suceder la transformación de estas dos últimas hacia la primera, lo cual depende considerablemente del método de preparación, temperatura de procesamiento y otros factores. Sin embargo, la fase anatasa es la de mayor interés en aplicaciones electrónicas gracias a su mayor conductividad eléctrica, la cual se debe a una mayor densidad de estados cerca de la banda de conducción (4). A pesar de ello, se han utilizado mezclas de anatasa y rutilo con mejor desempeño electrónico que el correspondiente a alguna de las fases por separado (5, 6). En la Figura 1.1.1 se muestra la estructura cristalina de la fase anatasa, en donde las esferas de color gris y rojo representan a los iones  $Ti^{4+}$  y  $O^{2-}$ , respectivamente.

Los arreglos tridimensionales de la fase rutilo y anatasa consisten en iones  $Ti^{4+}$  enlazados con seis iones  $O^{2-}$  formando una estructura octaédrica distorsionada: en el rutilo hay una distorsión del tipo ligeramente ortorrómbica, mientras que la mayor distorsión de la fase

anatasa provoca una simetría menor a la ortorrómbica. Los enlaces Ti-Ti en esta última son más largos y los enlaces Ti-O más cortos respecto a los del rutilo; además, cada octaedro formado en este último está en contacto con otras 10 estructuras adyacentes, mientras que en la anatasa cada octaedro está en contacto con otros 8 octaedros. Estas diferencias estructurales son la causa de las diferentes densidades másicas y de las diferentes estructuras electrónicas de las dos fases cristalinas (5).

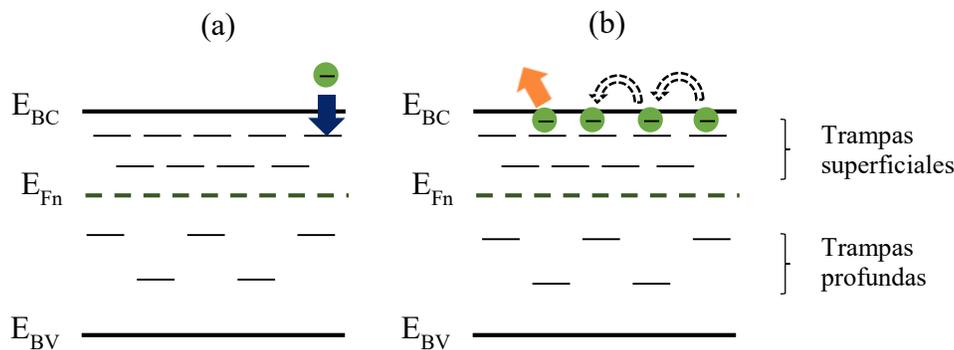


**Figura 1.1.1.** Estructura cristalina de la fase anatasa (4).

Otras características que hacen del  $\text{TiO}_2$  un buen material no sólo para la producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  a partir de agua sino también para la incorporación en celdas solares -como material ventana- es su alto valor de band gap, niveles de energía de banda de conducción y de valencia adecuados para la inyección y extracción de electrones, alta resistencia a la corrosión provocada por la luz, baja o nula toxicidad y bajo costo derivado de su uso frecuente en la industria y de su disponibilidad en la naturaleza -aunque en ésta generalmente se encuentra en fase rutilo- (4).

Por otra parte, una de las principales limitantes del dióxido de titanio es su -muy- alta resistividad eléctrica, la cual llega incluso a ser del orden de  $10^{15} \Omega \text{ cm}$  (7). No obstante, cabe señalar que la magnitud de esta propiedad física depende del método de síntesis, llegando hasta valores relativamente bajos del orden de  $10^3 \Omega \text{ cm}$  (8). Las bandas de conducción y de valencia del  $\text{TiO}_2$  están formadas por los orbitales vacíos 3d y por los orbitales llenos 2p de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , respectivamente, por lo que se pensaría que los electrones y huecos libres presentes en este semiconductor se mueven a través de estas bandas. La cantidad importante de imperfecciones estructurales en el  $\text{TiO}_2$  (dependiente también del método de síntesis) introduce numerosos estados adentro de la brecha de energía, siendo muchos de ellos cercanos al nivel mínimo de la banda de conducción. Estos sub-niveles, llamados *trampas superficiales* (*shallow traps*), capturan momentáneamente electrones móviles de la banda de conducción y los liberan cuando éstos absorben una pequeña cantidad de energía, la suficiente para regresar a la banda de conducción y luego volver a ser capturados brevemente por otra trampa superficial y así consecutivamente. Este mecanismo es el principal responsable de la conducción eléctrica en el  $\text{TiO}_2$ , por lo que la presencia de estados

ligeramente por debajo del nivel mínimo de la banda de conducción resulta de vital importancia para que el transporte de cargas en este óxido metálico sea la adecuada. También hay estados localizados en el interior del band gap que están alejados de la banda de conducción, los llamados *estados* o *trampas profundas* (*deep traps*), en los cuales también se da la captura de electrones móviles. En estos niveles, la liberación de portadores de carga requiere de una mayor cantidad de energía que no se consigue tan fácilmente como en las trampas superficiales; al no adquirir la energía necesaria para liberarse, los electrones atrapados en estos estados se recombinan con los huecos móviles de la banda de valencia, perdiendo así toda la energía y movilidad que tenían cuando fueron transferidos a la banda de conducción del óxido semiconductor. En la Figura 1.1.2 se ilustra el proceso de captura y liberación (*trap-detrap*) de los electrones móviles del TiO<sub>2</sub>.



**Figura 1.1.2.** Mecanismo de captura y liberación de electrones móviles en el TiO<sub>2</sub>.

(a) Captura de electrones de la banda de conducción y (b) transporte a través de trampas superficiales hasta su liberación.

Los estados superficiales o profundos tienen su origen en varios defectos puntuales y estructurales, por ejemplo, en sitios con ausencia de átomos de oxígeno y titanio (*vacancias*), átomos localizados en sitios intersticiales y/o en estado de oxidación diferente al requerido para cumplir con la estequiometría del material. En este último caso, por ejemplo, la presencia del catión Ti<sup>3+</sup> en la red cristalina resulta contradictoria: se ha propuesto que estos defectos actúan como donadores de electrones, incrementando el número de éstos e introduciendo estados por debajo de la banda de conducción y, por lo tanto, aumentando la conductividad eléctrica del TiO<sub>2</sub>. Por otra parte, se propone también que estos defectos capturan electrones, provocando su recombinación y la disminución de la conductividad eléctrica del óxido metálico (7, 9). Es probable que esta contradicción pueda explicarse en términos de la cantidad de defectos Ti<sup>3+</sup>: su presencia es conveniente hasta cierto número, más allá del cual el material exhibe deficiencias provocadas por el exceso de estos cationes (como la baja conductividad eléctrica). Asimismo, la cantidad de defectos del TiO<sub>2</sub> depende también del método de síntesis, por lo que la modulación de sus propiedades a niveles óptimos resulta compleja.

Además de encontrarse en la naturaleza en los minerales llamados rutilo, anatasa y broquita (de ahí el nombre de las correspondientes fases cristalográficas), el TiO<sub>2</sub> se puede sintetizar

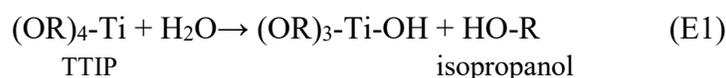
mediante varios métodos: sol-gel, síntesis hidrotérmica, solvotérmica, micelar, sonoquímica, por microondas, pirolisis de partículas atomizadas, anodización, oxidación directa, entre otros (4).

### 1.1.1.2. Síntesis mediante el método sol-gel

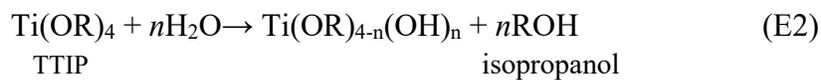
El método sol-gel es uno de los más empleados para obtener nanopartículas y películas delgadas de materiales cerámicos (óxidos metálicos, nitruros y carburos, ya sean cristalinos o no cristalinos) debido a la variedad de sustancias precursoras y solventes que pueden utilizarse para obtener compuestos de buena calidad. La secuencia del método consiste en los siguientes pasos (10):

1. Preparación del sol. Se prepara una solución coloidal (aquella en la que la fase dispersa tiene dimensiones características entre 1 a 1000 nm) en la que se suspenden partículas sólidas en una fase líquida; dicha solución recibe el nombre de *sol*. Las sustancias precursoras de las partículas sólidas están formadas por moléculas en las que se encuentra un átomo metálico enlazado con varios *ligandos*, los cuales son parte de otra molécula a la que se le ha extraído un átomo. Comúnmente los ligandos son del tipo orgánico, sin embargo, también pueden ser inorgánicos. Por ejemplo, en la síntesis de TiO<sub>2</sub> se suelen emplear *alcóxidos* de titanio, ya sean etóxidos, propóxidos, isopropóxidos, butóxidos, entre otros. La cantidad de ligandos en la molécula depende del estado de oxidación del catión, por lo que se puede hablar entonces del *tetraisopropóxido* de titanio (TTIP), cuya fórmula química es Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>. Para facilitar la nomenclatura se escribe la letra R para representar al radical orgánico de la molécula, en este caso al radical isopropilo [ $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. Comúnmente se agrega el precursor del catión metálico en un solvente orgánico, el cual puede ser el alcohol correspondiente al radical enlazado al catión: por ejemplo, el TTIP se agrega en alcohol isopropílico (o 2-propanol) o el tetrabutóxido de titanio en alcohol butílico (n-butanol).

2. Hidrólisis. Se añade agua a la mezcla del alcóxido metálico y del solvente, lo que inicia inmediatamente la hidrólisis del primero. Para el TiO<sub>2</sub> a partir de TTIP [escrito a continuación como (OR)<sub>4</sub>-Ti] se tiene:

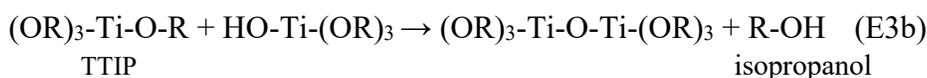


En donde R-OH es el alcohol resultante, 2-propanol, el cual podría ser el mismo que el solvente en el cual se agregó inicialmente el TTIP; si es así, se evitan los problemas de solubilidad asociados con el uso de un alcohol diferente -como solvente- al que se agregó el alcóxido. En general, para un número *n* de moléculas de agua:

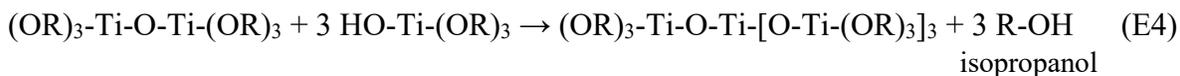


Igual que en la reacción E1, en lo sucesivo se analiza el caso para  $n = 1$ .

3. Condensación. Dos moléculas resultantes de la primera hidrólisis del TTIP reaccionan y forman un enlace Ti-O-Ti, el cual es la base del  $\text{TiO}_2$ . Además, en esta etapa se libera una molécula pequeña como agua (E3a) o alcohol (E3b):



4. Polimerización. Las moléculas con enlaces Ti-O-Ti reaccionan entre sí para formar macromoléculas de cadenas lineales o tridimensionales, lo cual depende de los ligandos que estén enlazados al  $\text{Ti}^{4+}$  [los radicales  $\text{R}\cdot$  o  $\text{HO}^-$ , los cuales son no reactivos o reactivos, respectivamente (10)].

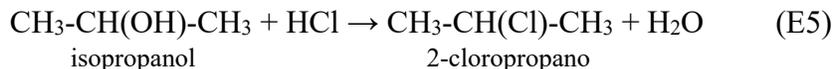


Como se observa, durante la polimerización se forma una mayor cantidad de enlaces  $\text{Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$ . Sin embargo, en la realidad la presencia de uniones  $\text{Ti}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  o  $\text{Ti}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{3+}$  es significativa, interrumpiendo así el orden estructural del  $\text{TiO}_2$ . La formación del polímero suspendido en el solvente cambia las propiedades físicas y químicas de la mezcla, la cual ahora recibe el nombre de *gel*. Si éste se somete a la evaporación súbita del solvente a condiciones supercríticas se obtiene un *aerogel*, el cual se caracteriza por una muy baja densidad másica, alta porosidad y gran área superficial. Si el gel se trata térmicamente a temperaturas por encima del punto de ebullición del solvente se forma un *xerogel*, el cual es una fase amorfa del material cerámico que se desea sintetizar. Para obtener la fase cristalina deseada, el xerogel se somete a temperaturas relativamente altas: para el  $\text{TiO}_2$ , más de  $400^\circ\text{C}$  para obtener la fase anatasa y más de  $600^\circ\text{C}$  para obtener la fase rutilo. Nuevamente, las temperaturas de transición dependen decisivamente en el método de síntesis (5).

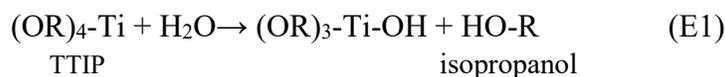
La hidrólisis del alcóxido metálico mediante la adición directa de agua es un método agresivo que puede producir partículas amorfas de estructura difícilmente controlable, por lo que se han propuesto otras rutas de síntesis más suaves (11). Con este fin se han utilizado líquidos iónicos y aditivos orgánicos, entre otras sustancias (12, 13), mientras que otros métodos aprovechan el agua presente en el aire o la formada como subproducto de otras reacciones químicas en lugar de su adición directa. Dentro de esta última técnica se ha empleado la hidrólisis ácida del alcóxido metálico utilizando alcoholes orgánicos como solventes para la producción de materiales cerámicos en película delgada, en donde ocurre la síntesis de agua como subproducto que impulsa la hidrólisis y la formación de otros compuestos que llevan también a la formación de enlaces Ti-O-Ti.

Por ejemplo, usando TTIP, HCl e isopropanol, se tienen las reacciones mostradas a continuación.

#### *Síntesis de H<sub>2</sub>O*



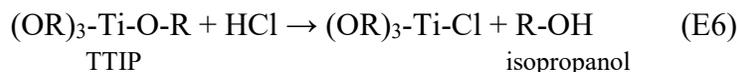
*Hidrólisis del TTIP con H<sub>2</sub>O* [R representa al radical isopropilo, ·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



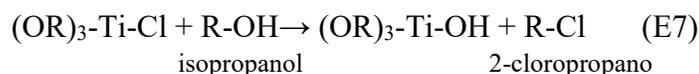
Posteriormente se llevan a cabo las reacciones de condensación (E3a y/o E3b) y polimerización (E4) para formar la red tridimensional que da origen al TiO<sub>2</sub> después de la formación del xerogel amorfo y de la calcinación a altas temperaturas.

También podría ser posible la formación de enlaces Ti-O-Ti solamente con TTIP y HCl sin agua como subproducto:

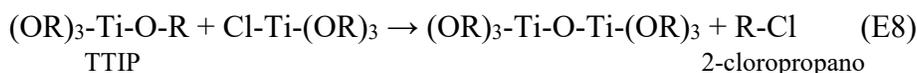
#### *Síntesis de isopropanol*



#### *Síntesis del intermediario precursor del enlace Ti-O-Ti*



El intermediario reactivo (OR)<sub>3</sub>-Ti-OH de la reacción E7 participa en las reacciones de condensación E3a y/o E3b, cuyos productos pueden polimerizarse para formar la red estructural de enlaces Ti-O-Ti precursora del TiO<sub>2</sub>. Como secuencia alternativa a la reacción E7 puede suceder la síntesis del enlace con la reacción directa entre el TTIP y el intermedio clorado de la reacción E6:



El depósito de películas delgadas compactas de TiO<sub>2</sub> puede realizarse a través de una variedad de métodos como el depósito por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por centrifugación (*spin coating*), *doctor blade*, pirólisis de fluido atomizado (*spray pyrolysis*), depósito de capas atómicas, oxidación térmica, depósito electroquímico, entre otros (4).

### 1.1.1.3. Impurificación

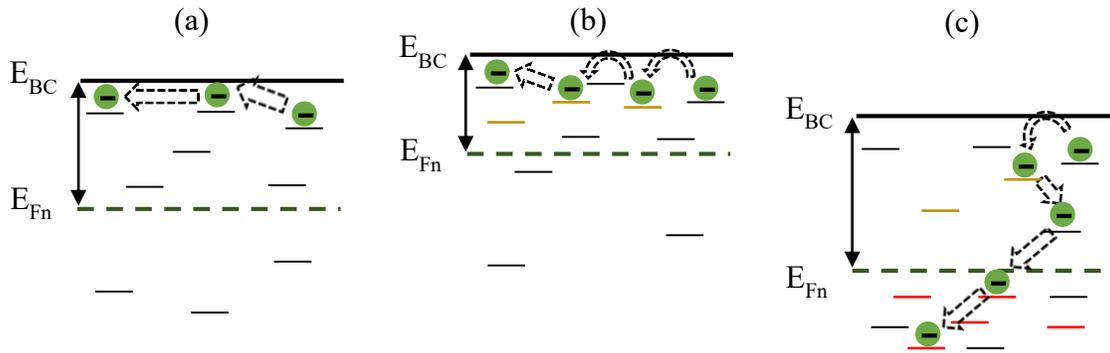
Se han empleado diversas técnicas para mejorar las propiedades intrínsecas del  $\text{TiO}_2$ , como aumentar su baja conductividad eléctrica y desplazar su respuesta óptica hacia la región visible del espectro electromagnético. Una de las técnicas más usadas es la introducción de elementos químicos diferentes al Ti y O en la red cristalina, proceso que recibe el nombre de *impurificación (doping)*. La compleja estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  hace difícil la predicción del cambio de sus propiedades con la impurificación; en general, se sabe que la impurificación con cationes -cuyo objetivo es reemplazar al  $\text{Ti}^{4+}$  o al  $\text{Ti}^{3+}$ - introducirá cambios en la banda de conducción debido a que ésta se encuentra compuesta de estados en el orbital 3d del titanio, mientras que la introducción de aniones -en reemplazo del  $\text{O}^{2-}$ - causará cambios en la banda de valencia ya que está compuesta de orbitales 2p del oxígeno. Se ha explorado una cantidad significativa de elementos químicos como agentes impurificantes: metales alcalinos y alcalinotérreos (Li, Mg, Ca), metaloides (B, Si, Ge, Sb), no metales (C, N, F, S, I), metales de transición (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Ta, W), metales de post-transición (Al, Ga, In, Sn) y lantánidos (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Er, Tm, Yb) (4). Idealmente, el radio iónico de estos elementos no debería diferir mucho del Ti y O para evitar modificaciones estructurales serias que pueden ocasionar defectos profundos en la banda prohibida, en los cuales ocurre la recombinación de los portadores de carga. La introducción de los elementos foráneos se lleva a cabo mediante diversas formas, siendo la más directa la mezcla de sales inorgánicas u orgánicas (previamente disueltas o no) con las soluciones precursoras del titanio y oxígeno. Este método se aplica en técnicas como el dip coating, spin coating, doctor blade, entre otros, sin embargo, en este caso resulta crítica la solubilidad de los precursores de los elementos impurificantes en la solución con titanio y oxígeno.

Los efectos de los átomos impurificantes se reflejan en las características estructurales, ópticas, morfológicas y electrónicas, ya que pueden acelerar o retardar la formación de alguna fase cristalina en particular, aumentar o disminuir el ancho de banda prohibida (lo que desplaza la absorción óptica hacia la región ultravioleta o visible, respectivamente), aumentar o disminuir el tamaño de partícula (con lo que disminuye o aumenta el área superficial específica, respectivamente) y modificar la conductividad eléctrica. En términos electrónicos, la introducción de elementos impurificantes genera la aparición de estados en distintas zonas del *band gap*: debido al mecanismo de conducción eléctrica propuesto para este material (captura-liberación), se buscan impurezas que introduzcan estados ligeramente por debajo del nivel mínimo de la banda de conducción, incrementando así la conductividad de electrones; la incrustación de átomos impurificantes que genere la aparición de estados cercanos a la mitad del *band gap* provocará que estos actúen como sitios de recombinación, con lo que disminuye la conductividad eléctrica.

En el caso de la aplicación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en celdas solares, lo deseable es que los materiales tengan la mayor conductividad eléctrica posible. En el caso particular de las celdas solares sensibilizadas por colorante, no solamente se desean películas mesoporosas

de TiO<sub>2</sub> con alta conductividad, sino que tengan también un gran área superficial para maximizar la adsorción del colorante en su superficie, lo cual puede lograrse introduciendo impurezas que disminuyan el tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> y que tengan también la capacidad de formar enlaces con las moléculas de colorante, es decir, que tengan afinidad química con éste. En el caso de películas compactas, se desean impurezas con las que puedan obtenerse materiales con una alta conductividad eléctrica -lo que en este caso implica el mayor tamaño de partícula posible- y que faciliten la transferencia de los electrones provenientes de las capas absorbentes de radiación al máximo grado posible.

En la Figura 1.1.3 se ilustran los cambios en la estructura electrónica frecuentemente observados al impurificar películas delgadas de TiO<sub>2</sub> (4).

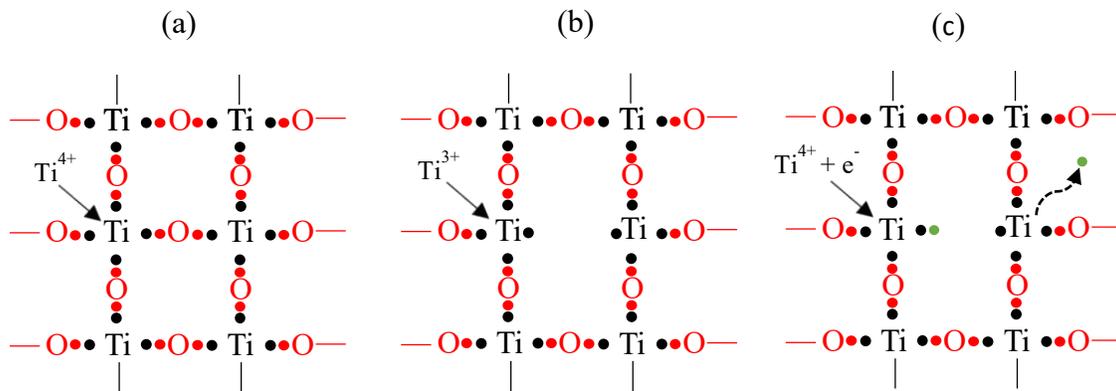


**Figura 1.1.3.** Efectos electrónicos causados por impurezas en el TiO<sub>2</sub> (a) sin impurificar, (b) impurificado a concentración óptima, (c) impurificado en exceso.

Los procesos electrónicos que ocurren como consecuencia de la impurificación se describen generalmente de la siguiente forma: (a) en estructuras sin impurificar se observa el mecanismo de transporte de electrones en la magnitud determinada por la cantidad de trampas superficiales, la cual depende del método de síntesis. (b) Las impurezas presentes en la concentración adecuada introducen estados cercanos al nivel mínimo de la banda de conducción además de que pueden neutralizar a las trampas profundas, lo que resulta en el aumento de la conductividad eléctrica y el acercamiento del nivel de Fermi a la banda de conducción. Esto último tiene como consecuencia el aumento del voltaje a circuito abierto de la celda, el cual se define (en dispositivos en estado sólido) como la diferencia entre el nivel de Fermi del TiO<sub>2</sub> y el del semiconductor tipo p o el nivel energético del orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés). Sin embargo, la introducción de estados cerca de la banda de conducción también puede provocar el desplazamiento *negativo* de ésta (hacia valores absolutos de energía más pequeños), con lo que aumenta el ancho de banda prohibido. El desplazamiento negativo acerca la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> a la correspondiente al material absorbedor, con lo que disminuye la fuerza impulsora que promueve la transferencia de electrones del absorbedor al TiO<sub>2</sub> y, por lo tanto, disminuye la densidad de corriente eléctrica generada en la celda. (c) Cuando hay un exceso de impurezas el orden estructural del TiO<sub>2</sub> se ve afectado significativamente, lo cual aumenta

considerablemente la cantidad de trampas profundas cercanas a la mitad del band gap que a su vez trae como consecuencias el aumento de la tasa de recombinación de portadores y el desplazamiento *positivo* del nivel mínimo de la banda de conducción, disminuyendo el band gap y el voltaje a circuito abierto de la celda. Contrario al caso (b), la fuerza motriz que impulsa a los electrones del absorbedor a ser transferidos a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> aumenta y, por lo tanto, aumenta la densidad de corriente de corto circuito entregada por el dispositivo (4).

Sucedan efectos contrarios según la cantidad de impurezas incorporadas en la red estructural del TiO<sub>2</sub>, lo cual se suma a la dificultad de predecir los cambios en el material. Por lo tanto, es necesario llegar a niveles de impurificación que permitan encontrar el balance necesario que rinda los más altos parámetros fotovoltaicos posibles, lo cual usualmente se logra mediante prueba y error (4). La especie Ti<sup>3+</sup> desempeña funciones contrapuestas dependiendo de la magnitud de su concentración en el TiO<sub>2</sub>. No obstante, cabe señalar que su presencia se debe principalmente a las vacancias de oxígeno y a los sitios intersticiales donde hay átomos de titanio, los cuales modifican el orden de la red estructural. Como se observa en la Figura 1.1.4, la ausencia de un átomo de oxígeno deja a dos átomos de titanio con un electrón extra, los cuales corresponden precisamente a dos cationes Ti<sup>3+</sup>. Por su configuración electrónica con un electrón adicional en la capa de valencia, esta especie es más inestable que el Ti<sup>4+</sup>, lo cual se refleja en la introducción de un estado intermedio -ni superficial ni profundo- entre 0.7 y 1.0 eV por debajo de la banda de conducción que podría actuar como una trampa de electrones móviles; en caso de captura se forma la especie metaestable Ti<sup>4+</sup> + e<sup>-</sup>, en donde el núcleo de Ti atrae más hacia sí a los electrones de las capas internas y deja débilmente enlazados al electrón adicional y al -anteriormente- libre (14).

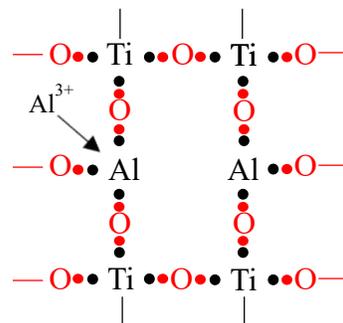


**Figura 1.1.4.** Formación de la especie inestable Ti<sup>3+</sup>. (a) Red sin defectos, (b) vacancia de oxígeno, (c) captura de electrones libres. Los puntos en rojo y negro representan a los electrones compartidos por el oxígeno y por el titanio, respectivamente.

La especie  $Ti^{4+} + e^-$ , más reactiva que el  $Ti^{4+}$ , interactúa con el oxígeno molecular del ambiente para formar el complejo estable  $Ti^{4+}-O_2^-$  [tomando en cuenta que el  $O_2$  captura eficientemente electrones de la banda de conducción en interfaces sólido-gas (15)], el cual *pasiva* efectivamente los defectos  $Ti^{3+}$  presentes en la superficie del  $TiO_2$ , reduciendo la tasa de recombinación y aumentando el voltaje a circuito abierto de la celda solar. No obstante, a pesar de su absorción restringida a la zona del ultravioleta (la cual constituye sólo el 3.23% del espectro solar AM1.5), el  $TiO_2$  absorbe fotones de alta energía que generan electrones y huecos libres en el material; estos últimos pueden recombinarse con el electrón capturado (por el  $O_2$ ) en el complejo  $Ti^{4+}-O_2^-$ , lo que provoca la desorción del oxígeno superficial y la reactivación de la trampa  $Ti^{3+}$ , aumentando así la recombinación de los electrones móviles del material y la disminución del  $V_{oc}$ . La activación de las trampas  $Ti^{3+}$  se puede revertir al exponer el dispositivo al  $O_2$  ambiental, el cual se adsorbe de nuevo en la superficie del  $TiO_2$  (14, 16).

La síntesis de  $TiO_2$  con baja concentración de cationes  $Ti^{3+}$  implica el control minucioso de los factores experimentales involucrados (cantidad de  $O_2$  en el ambiente, temperatura, cantidad de sustancias precursoras, etc.); además, su presencia en la red estructural es hasta cierto punto conveniente en términos de la conductividad eléctrica. A pesar de ello, sería deseable controlar la cantidad de esta especie -e incluso reducirla- mediante la sustitución con otros elementos, idealmente por aquéllos con un radio iónico similar y con el mismo estado de oxidación para mantener o incluso mejorar las condiciones en las que se encuentra el arreglo tridimensional del  $TiO_2$  y las correspondientes propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas. Al usar elementos en estado de oxidación 3+ (en la concentración adecuada) se podrían pasivar los defectos inducidos por las vacancias de oxígeno sustituyendo a los cationes  $Ti^{3+}$ , con lo que se reduce la necesidad del procesamiento en atmósfera de oxígeno.

En la Figura 1.1.5 se ilustra el caso de la impurificación con aluminio ( $Al^{3+}$  es su estado de oxidación estable), del cual se ha observado su capacidad de sustituir al  $Ti^{3+}$  e inhabilitar los efectos de las vacancias de oxígeno (14).

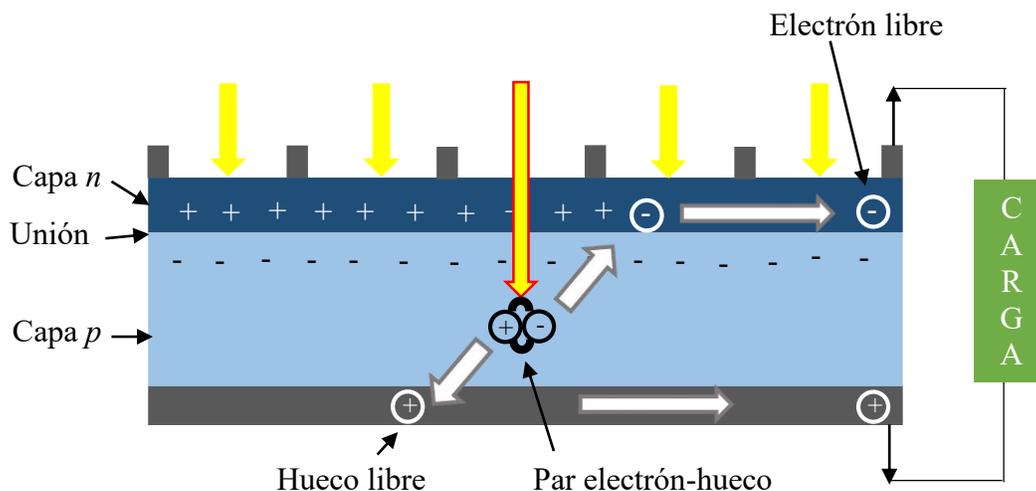


**Figura 1.1.5.** Red cristalina del  $TiO_2$  impurificada con un catión trivalente ( $Al^{3+}$ ).

### 1.1.2. Celdas solares

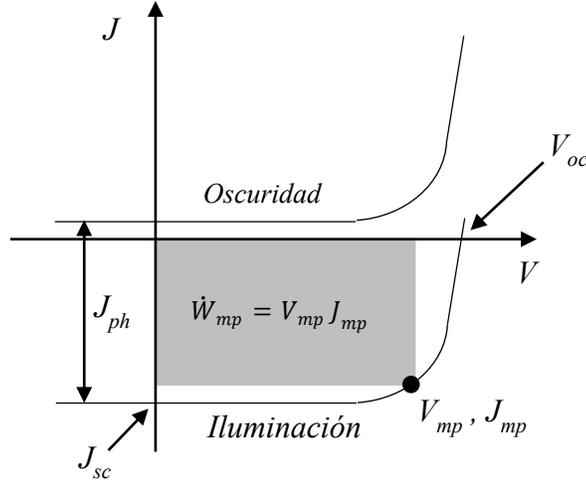
La historia de los dispositivos que convierten la energía de la luz solar en energía eléctrica por medio de la tecnología de materiales semiconductores se remonta al descubrimiento del efecto fotogalvánico en electrolitos líquidos por el científico francés Edmund Becquerel, quien reportó en 1839 la aparición de una corriente eléctrica cuando un electrodo de platino recubierto con plata fue sumergido en un electrolito e iluminado (17). A pesar de que en un principio lo que realmente motivó la investigación posterior a este descubrimiento fue la aparición de corriente eléctrica causada por la luz, los avances en los conocimientos y aplicaciones de la electricidad aprovechable por máquinas industriales, medios de transporte y usos residenciales permitió visualizar a la luz solar como posible fuente alterna de energía, sin embargo la explotación de los recursos fósiles ganó terreno en este sentido debido a su muy alta densidad energética y su impulso a la economía de la época.

El principio de funcionamiento de las celdas solares tiene como base principal la generación de pares electrón-hueco por la absorción de energía solar, su separación por medio del campo electrostático formado en la unión p-n y su conducción a través de un circuito externo, en el que la energía absorbida por los electrones es aprovechada por una carga externa. En la Figura 1.1.6 se ilustra una celda solar convencional con sus principales componentes (18).



**Figura 1.1.6.** Vista lateral de una celda solar convencional con una homounión p-n.

En la Figura 1.1.7 se ilustra la dependencia de la densidad de corriente eléctrica entregada por la celda en función del voltaje aplicado en las terminales de la misma, la cual toma la forma de la llamada característica  $J-V$ , la cual permite conocer los parámetros principales de operación de una celda solar en oscuridad y en iluminación.



**Figura 1.1.7.** Característica J-V de celdas solares y sus elementos descriptivos.

En donde  $J_{ph}$ ,  $J_{sc}$  y  $J_{mp}$  representan, respectivamente, a las densidades de corriente eléctrica total (suma de las contribuciones de electrones y huecos generados por la absorción de radiación), la corriente que circula por la celda sin aplicar diferencia de potencial alguno ( $V=0$ , corto circuito) y la corriente en el punto de máxima potencia ( $\dot{W}_{mp}$ ) producida por la celda.  $V_{oc}$  y  $V_{mp}$  son los voltajes registrados en ausencia de corriente eléctrica neta ( $J=0$ , circuito abierto) y en el punto de máxima potencia, respectivamente. Las ecuaciones básicas que describen el desempeño de este tipo de dispositivos conversores de energía solar se muestran a continuación (17).

$$J = J_{ph} - J_o \left[ e^{\frac{q(V+JR_s)}{\beta k_B T}} - 1 \right] - \frac{V+JR_s}{R_{sh}}, \quad (1.1.1)$$

$$J_{ph} = J_{h,ph} + J_{e,ph} \approx J_{sc}, \quad (1.1.2)$$

$$J_{mp} = \frac{qJ_o V_{mp}}{\beta k_B T} e^{\frac{qV_{mp}}{\beta k_B T}} \approx J_{sc} \left[ 1 - \frac{1}{\ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o}\right)} \right], \quad (1.1.3)$$

$$V_{oc} = \frac{\beta k_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o} + 1\right) \approx \frac{\beta k_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o}\right), \quad (1.1.4)$$

$$V_{mp} = V_{oc} - \frac{\beta k_B T}{q} \ln\left(\frac{qV_{mp}}{\beta k_B T} + 1\right) \approx V_{oc} \left\{ 1 - \frac{\ln\left[\ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o}\right)\right]}{\ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o}\right)} \right\}, \quad (1.1.5)$$

$$FF = \frac{V_{mp} J_{mp}}{V_{oc} J_{sc}} \approx 1 - \frac{1 + \ln\left[\ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o}\right)\right]}{\ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o}\right)}, \quad (1.1.6)$$

$$\eta = \frac{\dot{W}_{mp}}{\dot{W}_{in}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{\dot{W}_{in}}, \quad (1.1.7)$$

donde:  $J$ - densidad de corriente eléctrica (a veces en unidades de  $A/cm^2$ ) en función del voltaje  $V$  (en volt, V),  
 $J_o$ - densidad de corriente inversa de saturación ( $A/cm^2$ ), la cual es igual a la suma de los flujos de difusión y deriva a través de la unión p-n en equilibrio (oscuridad),  
 $q$ - carga eléctrica unitaria ( $1.6022 \times 10^{-19}$  C),  
 $\beta$ - factor igual a 1 para el caso de un diodo ideal y  $1 < \beta < 2$  para el caso no ideal,  
 $k_B$ - constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-23}$  J/K),  
 $T$ - temperatura del sistema (en Kelvin),  
 $R_s$ - resistencia en serie de la celda solar (en  $\text{ohm cm}^2$ ,  $\Omega \text{ cm}^2$ ),  
 $R_{sh}$ - resistencia en paralelo de la celda solar (en  $\text{ohm cm}^2$ ,  $\Omega \text{ cm}^2$ ),  
 $FF$ - factor de llenado,  
 $\dot{W}_{in}$ - potencia solar incidente sobre la celda ( $W/cm^2$ ),  
 $\eta$ - eficiencia (decimal) de conversión de energía solar.

Son varios los factores que desvían el comportamiento de las celdas solares reales del caso ideal, sin embargo tal vez los factores *internos* más importantes son los defectos estructurales de los materiales semiconductores utilizados. Estos defectos producen estados electrónicos localizados adentro del band gap, provocando captura y recombinación de portadores de carga. Además, los defectos morfológicos superficiales e interfaciales en la unión metalúrgica juegan un papel importante en el desempeño de estos dispositivos. El utilizar materiales de bajo desempeño electrónico hace que aumente la resistencia al flujo de corriente aprovechable, lo que se refleja en las resistencias en serie ( $R_s$ ) y en paralelo ( $R_{sh}$ ) que indican la facilidad con la que se transportan las cargas a través de la estructura de la celda y las corrientes de fuga que se pierden en ésta.

Uno de los factores *externos* es la temperatura a la que puede llegar la celda, ya que cuando aumenta la temperatura también aumenta la cantidad de portadores de carga que pueden aprovecharse para producir energía eléctrica, sin embargo también aumenta la corriente de recombinación y, con ella, disminuye el voltaje a circuito abierto de la celda.

Un factor controlable es la intensidad de la luz incidente, cuyo aumento da como resultado un aumento significativo en la densidad de corriente y un incremento menor en el voltaje a circuito abierto (17).

En general, la tecnología de celdas solares puede dividirse en tres generaciones, las cuales se caracterizan por el tipo de materiales empleados para la conversión de la energía solar. La primera generación corresponde al desarrollo del material dominante en el mercado fotovoltaico actual, el silicio, mientras que en la segunda generación se incluye la tecnología de materiales en película delgada, como el CdTe y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS); la tercera generación comprende a aquellos materiales dispuestos en una variedad de configuraciones y arquitecturas que no necesariamente tienen como fundamento los conceptos teóricos propuestos a partir de la tercer década del siglo XX, a pesar de que su funcionamiento puede entenderse esencialmente con ayuda de estos conceptos. En esta generación se emplean materiales orgánicos moleculares y/o poliméricos además de materiales nanoestructurados y de bajas dimensiones (puntos cuánticos, superestructuras de segunda dimensión), entre otros.

### 1.1.2.1. Tercera generación de celdas solares

Se ha visto que los materiales empleados en las celdas solares de primera y segunda generación permiten obtener eficiencias de conversión relativamente altas [22.9% y 24.1% en módulos de silicio cristalino y GaAs, respectivamente (19)], por lo que su introducción al mercado de las energías renovables es una realidad. Sin embargo, se requieren inversiones iniciales que dificultan su adopción para gran parte de la población, ya que por ejemplo, para una casa con consumo energético bimestral de 200 kWh (tal como aparece en el recibo de la Comisión Federal de Electricidad, CFE), cinco horas de irradiación solar máxima al día y factor aproximado de costo total de \$2.5 USD/Watt (o \$50.00 MXN/Watt con 1 USD≈\$20.00 MXN) por módulos fotovoltaicos, inversor, cableado, etc., se requeriría un poco más de \$30,000.00 MXN si se quiere cubrir la totalidad del consumo, una cantidad no tan fácil de cubrir.

Con el objetivo de disminuir costos y expandir los posibles campos de aplicación, se han explorado materiales con aplicaciones fotovoltaicas que puedan fabricarse a través de métodos y sustancias precursoras ya consolidados en la industria o que puedan obtenerse con variaciones de metodologías implementadas y productivas. Como resultado se han desarrollado, entre otros tipos, celdas solares basadas en compuestos orgánicos que pueden fabricarse a partir de precursores provenientes de la consolidada industria del petróleo; asimismo, tomando como ejemplo el fenómeno vital de la fotosíntesis se han desarrollado celdas solares integradas por materiales nanoestructurados y colorantes que funcionan de forma similar a la clorofila de las plantas además de otros pigmentos.

En tiempos recientes la mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos ha dado pie a un importante campo de investigación y desarrollo que fomenta la curiosidad científica en el campo de la energía fotovoltaica. La posibilidad de integrar los materiales fotovoltaicos en sustratos flexibles que puedan integrarse en artículos de uso personal como prendas de vestir, computadoras, teléfonos móviles y otros, impulsa la investigación en el campo de las celdas solares de tercera generación, sin embargo no se debe perder de vista uno de los objetivos principales: reducir los costos asociados a la manufactura de celdas y paneles solares.

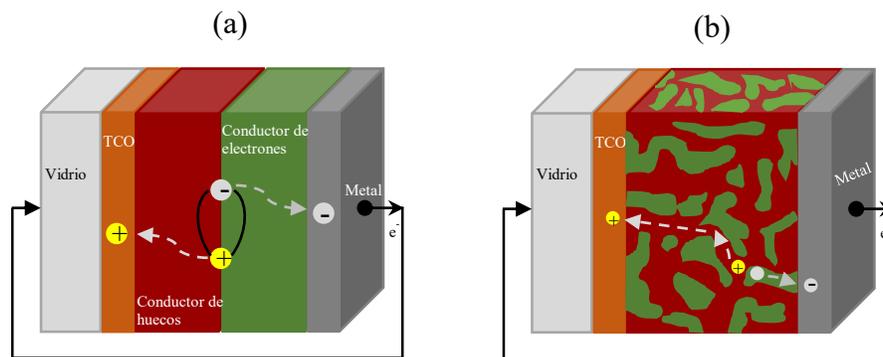
#### 1.1.1.2.1. Celdas solares orgánicas

Tras la observación de fotoconductividad en un compuesto orgánico, el antraceno (20, 21), se realizaron diversas investigaciones que culminaron con el descubrimiento de una alta conductividad eléctrica en poliacetileno impurificado (22, 23), trabajo que le valió el Premio Nobel de Química en el año 2000 a los investigadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa. Desde entonces, se han investigado una amplia variedad de materiales con posibles aplicaciones fotovoltaicas como el grupo de moléculas conocidas como *porfirinas* y *ftalocianinas*, además de otras asociadas con fenómenos naturales como la fotosíntesis. El desarrollo de las celdas solares actuales inició en los años 80's por C. W. Tang, quien observó que la fotocorriente podía aumentarse significativamente al emplear dos materiales orgánicos adecuados en heterounión de doble capa (24). Desde entonces, el

desarrollo de nuevas estructuras y materiales ha producido avances importantes en este tipo de celdas solares.

El potencial uso de estos dispositivos en celdas flexibles que pueden incorporarse en prendas de vestir, computadoras y otras superficies curvadas los hacen muy atractivos comercialmente, lo cual complementa el bajo costo de los materiales precursores necesarios para fabricarlos. Sin embargo, hoy en día hay factores que restringen su uso en aplicaciones a gran escala, por ejemplo la inestabilidad debida a la humedad y degradación por medio de cambios en la estructura de los compuestos moleculares o poliméricos impulsados por la incidencia de radiación solar.

Una de las diferencias más importantes de las celdas solares orgánicas respecto a las de primera y segunda generación es el proceso de generación de portadores de carga libres: mientras que en estas últimas celdas sólo es suficiente la absorción de energía para producir electrones y huecos libres, en los dispositivos orgánicos los pares electrón-hueco (excitones, en este caso) todavía se encuentran unidos por atracciones electrostáticas que impiden su movimiento libre en todo el volumen del semiconductor. Estas atracciones se caracterizan por una energía de enlace que puede ser superada cuando el excitón se encuentra en el campo eléctrico de la interfaz formada con un material diferente, produciendo así electrones y huecos libres que viajan en materiales aptos para su conducción individual hasta finalmente llegar a los contactos que los dirigen hacia un circuito externo. Por ello, la estructura o disposición física de los materiales moleculares y poliméricos desempeña un papel muy importante para lograr obtener densidades de corriente eléctrica y eficiencias significativas. Las arquitecturas más comunes de dispositivos fotovoltaicos son dos, la plana (bicapa) y la heterounión mixta en bulto, cuyos diagramas se ilustran en la Figura 1.1.8.



**Figura 1.1.8.** Estructuras de celdas orgánicas. (a) Heterounión plana (bicapa) y (b) Heterounión mixta en bulto.

En la heterounión plana dos capas de materiales orgánicos, en donde uno cumple la función de donador y el otro de receptor de electrones, son depositados secuencialmente en un sustrato de vidrio o plástico recubierto de material transparente conductor como el ITO o FTO, sobre el cual se pueden depositar las películas orgánicas por depósito en vapor, recubrimiento rotatorio, laminado, entre otras técnicas. Esta configuración permite la modulación de las propiedades del donador y del receptor de forma que se obtenga una

absorción óptima de radiación además de un buen transporte de cargas desde la interfaz hasta los contactos recolectores. Por ejemplo, la estructura puede estar formada por poli-(3-hexiltiofeno)-2,5-diil (P3HT) como donador de electrones (o transportador de huecos) y fullereno,  $C_{60}$ , como receptor (o conductor de electrones). Una desventaja de la arquitectura de heterounión plana es la eficiencia limitada de separación de cargas debido a la pequeña área interfacial que hay entre el donador y el receptor, por lo que no es buena la generación de electrones y huecos libres. De hecho, el excitón debe formarse cerca de la interfaz para tener una mayor probabilidad de separación, o de lo contrario se recombina y regresa a su estado fundamental, lo cual es consecuencia de su pequeña longitud de difusión en el material orgánico (25).

La heterounión mixta en bulto implica el mezclado en conjunto del donador y del receptor de electrones formando una sola capa. A comparación de la bicapa, el área interfacial entre los dos materiales es mucho mayor en este caso, por lo que se tiene una mejor eficiencia de separación de los excitones que son generados cerca de la interfaz donador/receptor dando como resultado una mayor densidad de corriente eléctrica. Así, puede haber uniones polímero-polímero, copolímeros en bloque, uniones híbridas orgánico-inorgánicas, entre otras. En este tipo de unión cobra relevancia particular la formación de dominios individuales de cada material, por lo que ahora surge la necesidad de la correcta interconexión entre regiones del mismo semiconductor para facilitar el transporte de cargas hacia los contactos recolectores, o de lo contrario los electrones y huecos se recombinarán. A pesar de la posibilidad de incrementar significativamente la producción de cargas libres con esta configuración, la presencia de dominios aislados o mal conectados disminuye el orden a corto alcance cuya consecuencia es la segregación de fases con el paso del tiempo. Asimismo, una mayor área interfacial implica una mayor tasa de recombinación y un menor control de la morfología de la película, por lo que es necesario realizar esfuerzos adicionales para incrementar la solubilidad de fases y la creación de dominios continuos que alcancen los contactos para aprovechar la corriente eléctrica generada.

Las celdas solares orgánicas constituyen una oportunidad para ampliar la variedad de aplicaciones de la tecnología fotovoltaica, por ejemplo en aquéllas donde se requiera que las celdas sean flexibles (en ropa, equipaje, entre otras). Por lo pronto se han obtenido eficiencias certificadas de 11.0% en celdas ( $0.993 \text{ cm}^2$ ) y 8.7% en módulos ( $802 \text{ cm}^2$ ), lo que da cuenta de los avances firmes que se realizan en el desarrollo de estos conversores de energía solar (19, 26).

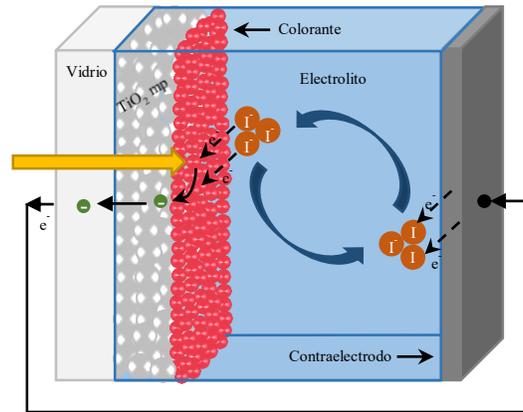
#### 1.1.4.3.2. Celdas solares sensibilizadas con colorante

La fotosíntesis emplea varios colorantes de la familia de las *clorofilas* como sustancias absorbedoras de la energía -proveniente del Sol- que se requiere para desencadenar una serie de reacciones químicas, las cuales dan como resultado distintas moléculas orgánicas necesarias para el metabolismo de las plantas. Es decir, en este proceso natural se transforma la energía solar en energía química que se almacena en los enlaces de estas moléculas vitales. Este proceso fundamental ha inspirado la búsqueda de mecanismos similares que lleven a la

conversión de energía solar en energía eléctrica, lo cual ha sido posible usando materiales nanoestructurados con capacidad de transportar electrones a través de una amplia área superficial y colorantes que absorban la radiación de forma similar a la clorofila. Aunque el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas se había realizado previamente, en 1991 los investigadores Brian O'Regan y Michael Grätzel reportaron la exitosa introducción de un conductor de electrones *mesoporoso* de alta área superficial interna en celdas de este tipo, usando como absorbedor de energía un colorante molecular basado en rutenio y como conductor de huecos (o recuperador de electrones) un electrolito basado en el par redox yoduro-triyoduro ( $I^-/I_3^-$ ). La aportación técnica más importante de estos investigadores para el éxito de este tipo de celdas es el uso de materiales nanoestructurados de alta porosidad y, por lo tanto, de elevada área interfacial, la cual es aprovechada para adsorber una capa monomolecular de algún colorante con absorción óptica adecuada que garantice la inyección de electrones en la banda de conducción del material sensibilizado.

El material reportado en el artículo de 1991 es un óxido metálico semiconductor, el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), el cual ya había sido utilizado previamente como un electrodo de geometría fractal sensibilizado por colorante en 1985 (27, 28). Este semiconductor de amplio band gap (3.20 eV) no puede absorber la radiación del rango visible del espectro, sin embargo, el nivel mínimo de su banda de conducción lo habilita para una buena transferencia de electrones provenientes del colorante a pesar de su inherente baja conductividad eléctrica. Además, posee buena estabilidad bajo la radiación y es un material consolidado actualmente en la industria de las pinturas, cosméticos, entre otros.

En la Figura 1.1.9 se ilustra la configuración común de este tipo de dispositivos además del mecanismo por el cual se generan y transportan los portadores de carga.



**Figura 1.1.9.** Estructura y mecanismo de las celdas solares sensibilizadas con colorante.

Los componentes de las celdas solares sensibilizadas por colorante son los siguientes (29):

- Óxido transparente conductor: recubrimiento de ITO o FTO, el cual debe tener baja resistencia laminar independiente de la temperatura y alta transparencia.

- Fotelectrodo mesoporoso de  $\text{TiO}_2$ . Preparado a partir de una pasta coloidal, se deposita (mediante *spin-coating*, *doctor-blade*, entre otros) una capa de cerca de  $10\ \mu\text{m}$  de espesor y se sinteriza a  $450^\circ\text{C}$  o  $500^\circ\text{C}$ , formando nanopartículas interconectadas de diámetro entre 10 a 30 nm y porosidad de entre 50 a 70%. Se calcula que en  $1\ \text{cm}^2$  de superficie frontal de una película de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso (con  $10\ \mu\text{m}$  de espesor) se tiene un área superficial interna de  $1000\ \text{cm}^2$ , lo que resulta en la adsorción de una capa monomolecular de colorante con capacidad de absorber casi el 100% de la radiación incidente con la longitud de onda máxima del tinte.
- Colorante sensibilizador de rutenio. Absorbe la radiación en un rango de longitudes de onda que depende de su estructura química e inyecta electrones al  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. Hay una amplia variedad de colorantes, siendo uno de los más empleados el *cis*-bis(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridin)ditiocyanato de rutenio (II) o conocido simplemente como *N3*. Por pruebas de adsorción física se ha determinado que puede ocupar casi el 100% del área disponible en el material nanoestructurado.
- Electrolito redox. El más común es el par  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , el cual se prepara por disolución de  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$  o  $\text{KI}$  a concentraciones molares de 0.1 a 0.5 M y 0.05 a 0.1 M de  $\text{I}_2$  en solventes no protónicos (acetonitrilo, propionitrilo, carbonato de propileno, entre otros). Es el medio de transporte de los electrones recuperados del circuito externo -después de haber cedido su energía extra- para reducir al colorante molecular.
- Contraelectrodo. En este material (Pt recubierto en un sustrato de ITO o FTO o carbón) se reduce la especie  $\text{I}_3^-$  a  $\text{I}^-$ , el cual reduce a su vez al colorante.

La explicación de los fenómenos interfaciales, el transporte de electrones en el  $\text{TiO}_2$ , el reemplazo de electrolitos líquidos por conductores de huecos en estado sólido y otros aspectos deben ser resueltos para que estas celdas solares puedan competir eficazmente con paneles de silicio,  $\text{CdTe}$ , CIGS, entre otros. A pesar de ello, ya se han comercializado módulos solares basados en esta tecnología debido a su fabricación relativamente sencilla, bajo costo de materiales y disponibilidad en una amplia gama de colores gracias a la variedad de colorantes que pueden ser usados, lo cual es importante desde el punto de vista estético (30). Las eficiencias certificadas más altas en celdas y minimódulos han sido de 11.9% y 10.0% en áreas de  $1.005\ \text{cm}^2$  y  $24.19\ \text{cm}^2$ , respectivamente (31, 32, 33).

#### 1.1.1.2.3. Celdas solares híbridas de perovskita

La combinación de semiconductores orgánicos e inorgánicos en una sola celda solar tiene el beneficio de que se puede aprovechar el conocimiento generado en cada tipo de material, sus propiedades, técnicas de manufactura y variedad de aplicaciones, lo cual ha derivado en un comportamiento fotovoltaico interesante y diferente de las celdas solares comunes. Por ejemplo, la estabilidad de los materiales inorgánicos bajo diversas condiciones puede combinarse con el menor costo de preparación de algunos semiconductores moleculares y

poliméricos, generando así alternativas viables e incluso mejores que estas tecnologías por separado en términos de eficiencias de conversión, costos económicos y energéticos. Tal es el caso de las llamadas “celdas solares de perovskita”, las cuales, como su nombre lo indica, utilizan un material híbrido que combina algunas de las ventajas -y desventajas- de los materiales orgánicos e inorgánicos: alto coeficiente de absorción, longitudes de difusión mayores a 1  $\mu\text{m}$ , gran variedad de técnicas de síntesis, entre otros (34).

#### 1.1.1.2.3.1. Antecedentes

Así, teniendo como antecedente directo las celdas solares sensibilizadas por colorante, se publicó en abril de 2009 el primer reporte que llamó la atención en un material orgánico-inorgánico cristalizado en la estructura llamada *perovskita*, el yoduro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), el cual fue utilizado como sensibilizante en forma de nanopartículas depositadas sobre una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  de espesor entre 8 y 12  $\mu\text{m}$ , empleando un electrolito del par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  disuelto en metoxiacetonitrilo además de un contraelectrodo de FTO recubierto con platino. La celda construida tuvo una eficiencia de conversión de 3.81%,  $J_{sc}$  de 11.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $V_{oc}$  de 0.61 V y  $FF$  de 0.57, sin embargo su estabilidad no fue la adecuada debido a la disolución de la perovskita en el electrolito. En este reporte también se utilizó otro haluro de metilamonio y plomo al cambiar el yodo por bromo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ), sin embargo, su eficiencia fue menor (3.13%) (35).

En septiembre de 2011, Park y colaboradores reportaron una eficiencia de 6.5% en celdas sensibilizadas con puntos cuánticos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con diámetro entre 2 a 3 nm, los cuales fueron depositados por spin-coating sobre una capa nanocrystalina de  $\text{TiO}_2$  con espesor de 3.6  $\mu\text{m}$  (36). A pesar del interesante valor de eficiencia, los puntos cuánticos se disolvieron en el electrolito, lo que impulsó a buscar alternativas para construir celdas completamente en estado sólido.

En agosto de 2012, Park y colaboradores (37) reportaron una eficiencia de 9.7% lograda al reemplazar el electrolito líquido por un material orgánico molecular, el (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamino)-9,9'-espirobifluoreno), también llamado *spiro-MeOTAD*, el cual se desarrolló para LEDs orgánicos y que después fue aplicado en celdas solares sensibilizadas con colorante (38). Es quizás este punto a partir del cual empezó el interés masivo por las llamadas “celdas solares de perovskita”, cuyo potencial es real y cercano a las aplicaciones prácticas; actualmente los parámetros fotovoltaicos superan a los de las celdas solares orgánicas y de las celdas sensibilizadas con colorante, tecnologías que dieron origen a este tipo de dispositivos fotovoltaicos. He aquí un ejemplo de la sinergia originada por la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos.

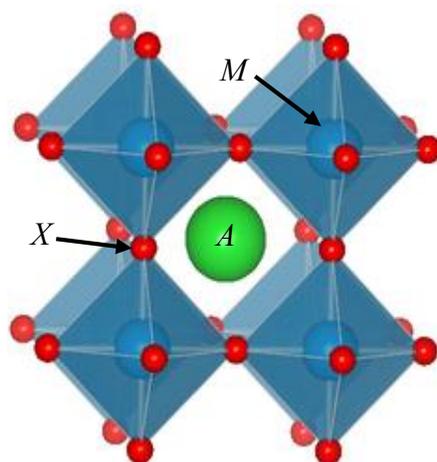
En octubre de 2012, Snaith y colaboradores introdujeron cambios innovadores en la estructura de las celdas solares de perovskita en estado sólido, siendo algunos de ellos la síntesis de la perovskita mixta  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  -que tiene mejor transporte de portadores de carga y mejor estabilidad-, el reemplazo de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  por nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las cuales, por su carácter eléctrico aislante, permitió demostrar que estas perovskitas tienen conductividad *ambipolar*, es decir, pueden transportar electrones y huecos (39).

Desde entonces, la investigación en celdas solares híbridas de perovskita ha tenido como enfoque principal la optimización de este material orgánico-inorgánico mediante una gran diversidad de métodos y condiciones de depósito así como de sustancias precursoras. Sin embargo, también se han llevado a cabo esfuerzos considerables en la adaptación de las otras capas de la celda para su operación eficiente en conjunto con la perovskita. Cada año se reporta una eficiencia más alta: en 2014, el grupo de Yang y colaboradores reportaron un 19.3% (40); en 2015, Seok y colaboradores reportaron 20.1% (41) y en 2016 se llegó a 22.1% (42). El desempeño de las celdas solares se acerca cada vez más al de las celdas de silicio y otras tecnologías, por lo que es posible pensar que las celdas solares híbridas de perovskita estarán en el mercado a mediano plazo.

#### 1.1.1.2.3.2. Estructura, estabilidad y propiedades

La estructura cristalina llamada perovskita se conoce desde el siglo XIX (43) y, de hecho, puede encontrarse en la naturaleza -aunque no es abundante- en forma de óxidos metálicos como el titanato de calcio,  $\text{CaTiO}_3$ . Conocimientos importantes de las variedades orgánico-inorgánicas de esta estructura se obtuvieron mediante el trabajo de Mitzi y colaboradores en los laboratorios de la empresa tecnológica *International Business Machines* (IBM), en donde se realizó investigación enfocada hacia dispositivos como los transistores en película delgada y diodos emisores de luz (LEDs). Debido a los problemas de estabilidad de estos materiales, así como a la transición de enfoques en la compañía, la investigación en perovskitas disminuyó considerablemente (38, 44).

En la Figura 1.1.10 se muestra la estructura cristalina general de los compuestos usados con particular interés en celdas solares de última generación, cuya fórmula química general es  $\text{A}^+\text{M}^{2+}\text{X}_3^-$ .



**Figura 1.1.10.** Estructura cristalina de la perovskita.

A comparación de los óxidos que cristalizan con esta estructura, la estabilidad de los haluros está restringida por varios factores (34): (1) la carga negativa 1- del anión ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) es

menor a la del óxido ( $O^{2-}$ ), por lo que apenas es suficiente para compensar la carga de los cationes metálicos  $M^{2+}$ , y (2) el radio iónico de los haluros es mucho mayor que el del  $O^{2-}$ , lo que hace posible la coordinación octaédrica del catión  $M^{2+}$  para tan sólo algunos elementos: serie alcalina (45), tierras raras bivalentes (46), metales del grupo 14 (Ge, Sn, Pb) y unos cuantos metales de transición (47). Debido a su radio iónico menor, el  $F^-$  puede formar estructuras estables para prácticamente todos los cationes metálicos bivalentes.

Hasta ahora solamente se conocen tres cationes  $A^+$  que pueden formar parte de estructuras halogenadas de perovskita estables: el  $Cs^+$ ,  $CH_3NH_3^+$  (metilamonio, MA) y  $HC(NH_2)_2$  (formamidinio, FA). Mientras se sabe que el  $Cs^+$  es el único catión metálico con el radio iónico lo suficientemente grande para estabilizar la estructura, en el caso de los cationes orgánicos -de tamaño suficiente- también es importante la distribución de la carga positiva, siendo prueba de ello el hecho de que otros cationes orgánicos como el  $HONH_3^+$ ,  $CH_3CH_2NH_3^+$  o el  $(CH_3)_2NH_2$ , los cuales tienen tamaño similar al MA y al FA, no pueden formar estructuras estables de perovskita. Además, este rango limitado de posibilidades tiene relación directa con transiciones de fase en las que los ángulos de enlace X-M-X varían respecto al ideal ( $180^\circ$ ), lo cual obliga a un delicado control de las condiciones de síntesis y almacenamiento del material. Otra preocupación surge por la solvatación de la estructura, es decir, por la formación de la especie  $CH_3NH_3PbI_3 \cdot N$ , en donde N representa a la molécula de un solvente con capacidad de formar enlaces de hidrógeno ( $H_2O$ , DMF, DMSO) y que puede ocasionar el rompimiento de la estructura cristalina (34). Este fenómeno es el responsable principal de la inestabilidad a condiciones ambientales de la perovskita, por lo que su control minucioso cobra vital importancia para la implementación de esta tecnología a gran escala.

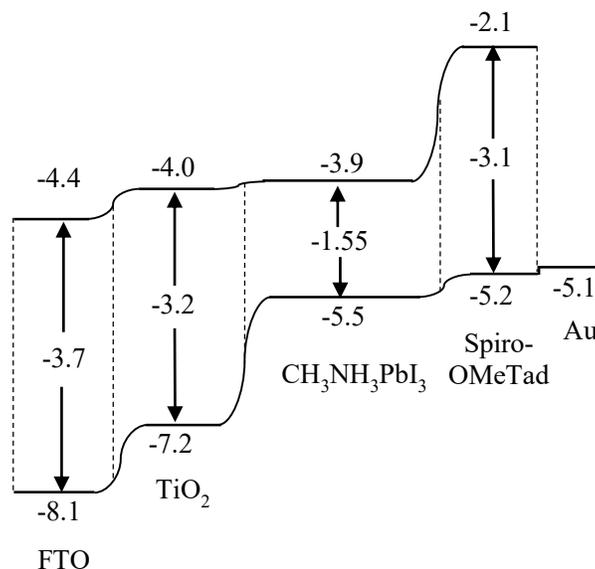
El band gap de estos semiconductores puede modularse en un amplio rango de valores al cambiar los tres elementos que los componen. Por ejemplo, el band gap puede modificarse desde 1.6 eV (solamente con yodo) a 3.2 eV (solamente con cloro), por lo que la combinación de haluros en diversas proporciones resultará en valores intermedios. Se pueden obtener menores band gaps cambiando el catión orgánico  $A^+$  -con formamidinio, por ejemplo- y/o el catión metálico -con  $Sn^{2+}$  u otro- (30). Además, para el caso del  $CH_3NH_3PbI_3$  se tiene una absorción óptica de  $10^4$ - $10^5$   $cm^{-1}$  en el rango visible del espectro electromagnético, siendo posible la síntesis de perovskitas de distintos colores que pueden ser empleadas en una amplia variedad de diseños arquitectónicos (48); comparado a los semiconductores de primera y segunda generación con band gaps similares, las perovskitas tienen mayor energía de enlace del excitón (37-50 meV para el  $CH_3NH_3PbI_3$  y 35-75 meV para el  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ) (49, 50), pero lo suficientemente baja para la generación de electrones y huecos libres a través de la simple absorción de energía (38). Se han reportado movilidades del orden de  $66$   $cm^2/(V s)$  (51), longitudes de difusión de portadores de  $1$   $\mu m$  (52) e incluso mayores de  $175$   $\mu m$  en cristales de  $CH_3NH_3PbI_3$  (53).

Una de las mayores ventajas de los haluros de metilamonio y plomo como semiconductores empleados en celdas solares es la diversidad de métodos a través de los cuales se puede sintetizar y depositar partiendo de sustancias precursoras relativamente comunes y, por lo

tanto, económicas -la mayoría consolidadas también en la industria actual-. A pesar de su relativa facilidad de síntesis, se requiere un esfuerzo considerable para obtener depósitos en película delgada de calidad aceptable para su aplicación en celdas solares, en las que se debe tener el máximo desempeño posible controlando los fenómenos interfaciales que se llevan a cabo en su interior. Algunas de las técnicas de depósito más comunes son (54): 1) un solo paso, en el que una solución precursora que contiene una mezcla de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  y  $\text{PbX}_2$  se deposita -mediante spin coating, doctor blade, entre otros- sobre un sustrato recubierto con FTO o ITO; 2) un solo paso con adición de algún solvente líquido que inhiba la cristalización rápida de la perovskita durante el depósito; 3) dos pasos, en el que se deposita primero una película de  $\text{PbX}_2$  y posteriormente una de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ , reaccionando para formar la perovskita o sumergiendo la película de  $\text{PbX}_2$  en un recipiente que contenga la solución de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ; 4) tratamiento de una película de  $\text{PbX}_2$  con vapor de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  y 5) coevaporación a vacío de precursores en polvo.

#### 1.1.1.2.3.3. Celdas n-i-p

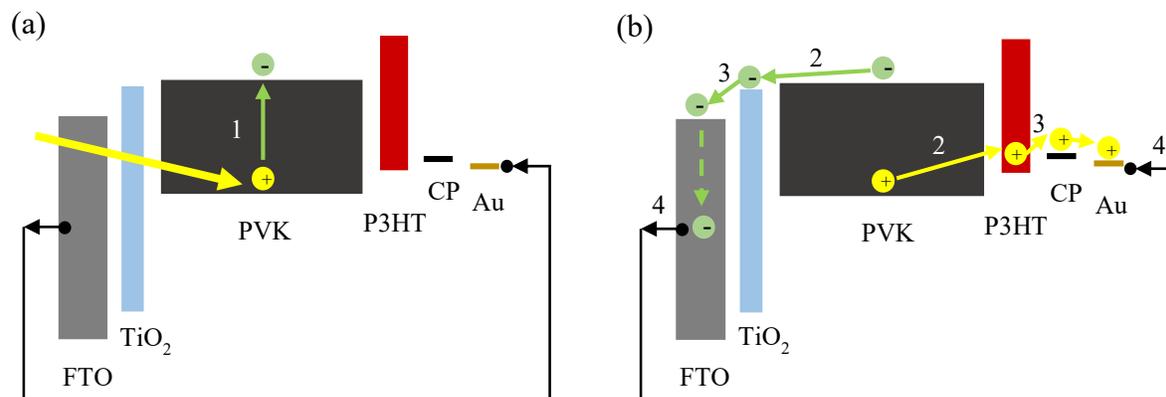
La configuración común reportada de las celdas solares en las que se incorpora algún tipo de perovskita generalmente opera en concordancia con un modelo *n-i-p*, cuyo diagrama de bandas se muestra en la Figura 1.1.11. Frecuentemente se utiliza el conductor molecular llamado spiro-MeOTAD o el polímero poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT) y el  $\text{TiO}_2$  como los conductores de huecos y electrones, respectivamente. En general, la generación de portadores en las capas n y p contribuye poco a la corriente total entregada por el dispositivo (17). También se pueden utilizar polímeros y otros materiales inorgánicos para conducir ambos tipos de portadores de cargas.



**Figura 1.1.11.** Estructura de bandas de celdas solares comunes de perovskita. (los niveles energéticos se dan en unidades de electronvolts, eV).

En la configuración n-i-p se establece una diferencia de potencial entre los contactos n y p, la cual se extiende a lo largo de todo el semiconductor intrínseco y sirve para separar las cargas positivas y negativas. Este diseño se prefiere cuando se usan materiales en los que la difusión de portadores minoritarios es pequeña, como en el silicio amorfo, sin embargo este no suele ser el caso de las perovskitas incorporadas en celdas de alto desempeño. En el caso del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , la longitud de difusión de portadores es considerable [incluso mayor que  $175\ \mu\text{m}$  en cristales individuales (53)], por lo que se afirma que la densidad de defectos es mucho menor que la de otros semiconductores intrínsecos, como el a-Si:H -aunque esta pregunta todavía está abierta (55)-.

En los diagramas de bandas de la Figura 1.1.12 se describe el funcionamiento general de las celdas solares de perovskita en una configuración n-i-p.



**Figura 1.1.12.** Funcionamiento de celdas solares de perovskita en configuración n-i-p.

En general suceden los siguientes eventos:

1. Absorción de radiación por la perovskita (PVK) y generación de electrones y huecos libres.
2. Transferencia y transporte de electrones y huecos en los conductores tipo n ( $\text{TiO}_2$ ) y p [poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil), P3HT], respectivamente.
3. Transferencia y transporte de electrones y huecos en los contactos metálicos (FTO y oro) así como en capas buffer [carbon paint (CP), por ejemplo].
4. Recolección de portadores de carga y circulación a través de un circuito externo.

En este tipo de configuración la zona de agotamiento de la celda se desarrolla principalmente en la región intrínseca (la perovskita), que es donde ocurre la mayor parte de la absorción de energía. A diferencia de otro tipo de arreglos, la longitud de la zona de agotamiento comprende la mayor parte del espesor total de la celda, en donde la separación de los electrones y huecos generados por la perovskita se da gracias al campo eléctrico generado por la diferencia de potencial entre los semiconductores tipo n y p. En celdas solares de silicio

amorfo del tipo p-i-n, el campo eléctrico incrementa sustancialmente la separación de cargas, lo cual compensa parcialmente las cortas longitudes de difusión y el coeficiente de absorción de este material. Así, la separación se lleva a cabo principalmente por la deriva de portadores en lugar su difusión (17, 56), sin embargo en el caso de la perovskita la difusión puede ser importante debido a la significativa diferencia en la densidad de cargas que hay entre ésta y los semiconductores tipo n o p ( $\text{TiO}_2$  o el spiro-MeOTAD o P3HT).

Es de resaltar también la notable propiedad del reciclaje de luz en el volumen de esta especie de perovskita, lo cual indica que el transporte de energía no se limita tan sólo a la difusión de portadores de carga sino también a la ocurrencia de múltiples eventos de re-absorción, difusión y emisión a distancias significativas (57).

Las celdas solares de perovskita son fuertes contendientes de la tercera generación de celdas que pueden entrar al mercado a corto o mediano plazo, de hecho se prevé que los primeros productos donde se incorporan estos semiconductores salgan a la venta en 2017, es decir, tan sólo 8 años después de que empezó la investigación y desarrollo de este material a gran escala. Sin embargo, los retos por vencer son de primera necesidad: encontrar la forma de reemplazar al plomo, el cual, por su toxicidad, representa un peligro durante la fabricación y operación de los módulos solares; desarrollar materiales estables frente a las condiciones ambientales; resolver el problema de la histéresis en la medición del desempeño de las celdas solares. A primera vista, estos pendientes podrían enfrentarse desde el punto de vista de la química, física y de la tecnología de sellado -ya consolidada-, sin embargo, es necesario aceptar que todavía no se llega al grado de dominio fundamental que lleve a la aplicación *segura y responsable* de las perovskitas. En cuanto al plomo, se ha mencionado que la cantidad necesaria para sintetizar los materiales es relativamente pequeña, además de que se ha comparado con el caso del CdS y/o CdTe en términos de la eficacia del sellado en paneles (con lo que se pretende justificar su rápida introducción al mercado). Se debe mencionar que el problema de los materiales con plomo es quizá mayor que los que tienen cadmio -o incluso arsénico, como en el GaAs- debido a que el primero tiene una solubilidad mucho mayor en agua y menor temperatura de vaporización, por lo que una potencial exposición al ambiente causada por la ruptura de los materiales de encapsulamiento resulta más peligrosa (30). La comunidad fotovoltaica celebra y se impresiona cada vez más por las altas eficiencias de estos dispositivos, sin embargo, sólo son logros superficiales cuando se les enfrenta con los problemas ambientales que causarían en el probable caso de ingreso al medio ambiente, lo cual iría en contra del verdadero propósito con el que estas celdas *deberían* ser desarrolladas: transformar la energía solar de forma ambientalmente responsable y sustentable.

En este trabajo se aborda el tema general de la fabricación de celdas solares de perovskita en estructura plana (sin capas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ ), donde el enfoque consiste en el uso de capas transportadoras de electrones (o bloqueadoras de huecos) de  $\text{TiO}_2$  impurificadas con los cationes trivalentes de aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ), hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y bismuto ( $\text{Bi}^{3+}$ ). Debido a la importancia del bloqueo efectivo de huecos realizado por esta capa para aumentar la corriente eléctrica entregable por la celda solar, ya se han reportado trabajos al respecto, varios de los cuales se resumen a continuación.

Pathak y col. (14) impurificaron capas compactas de  $\text{TiO}_2$  con aluminio, las cuales fueron empleadas en celdas solares de perovskita mixta ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) depositada sobre una capa mesoporosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se obtuvo una máxima eficiencia de 13.80% con una capa compacta impurificada al 0.3% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , mientras que la celda sin este catión obtuvo un 11.13% de eficiencia. Los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares encapsuladas -con  $\text{TiO}_2$  sin impurificar- disminuyeron considerablemente al ser irradiadas bajo luz del espectro AM1.5, lo que fue causado por el componente ultravioleta contenido en éste. A pesar de ello, se logró la estabilización de la celda al impurificar el  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Al}^{3+}$ . La impurificación con este elemento disminuyó la cantidad de estados localizados adentro del band gap así como defectos relacionados con la ausencia de oxígeno y las resultantes trampas electrónicas profundas, lo que aumentó el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la conductividad eléctrica de la capa compacta (14).

Las celdas solares de perovskita mixta ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) reportadas por Nagaoka y col. (58) fueron construidas con capas bloqueadoras de huecos de  $\text{TiO}_2$  impurificado con zirconio ( $\text{Zr}^{4+}$ ), las cuales presentaron una eficiencia máxima de 9.8% con una relación molar  $\text{Zr}/\text{Ti}$  de 5%. Las celdas con capas de  $\text{TiO}_2$  sin Zr presentaron una eficiencia de 8.1%. En estas celdas se realizó un depósito de piridina sobre la película de perovskita, el cual ayudó a que las celdas con  $\text{TiO}_2$  impurificado tuvieran un menor índice de histéresis a comparación de las celdas sin estos componentes. El mayor tiempo de vida y densidad de portadores de carga observados pudieron deberse a la disminución de trampas interfaciales entre la capa de  $\text{Zr-TiO}_2$  y de perovskita además del descenso de la función de trabajo del  $\text{TiO}_2$  (58).

Al impurificar capas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  con niobio e incorporarlas en celdas solares de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), Kim y col. (59) obtuvieron una máxima eficiencia de 13.4% con un nivel de impurificación de 0.5% atómico  $\text{Nb}/\text{Ti}$ , mientras que sin impurificar obtuvieron 12.2%. Las diferencias en parámetros fotovoltaicos se debieron al mejor desempeño electrónico de la capa mesoporosa impurificada, ya que en ésta el transporte de electrones fue dos veces más rápido que en la muestra sin niobio. Sin embargo, se observó que al aumentar el grado de impurificación disminuyó el transporte de cargas. Además, la constante de transporte de electrones en la capa mesoporosa se encontró de acuerdo con el mecanismo de captura y liberación propuesto para el  $\text{TiO}_2$  en este tipo de celdas solares (59).

Qin y col. (60) fabricaron celdas solares de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) con capas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  impurificadas con itrio ( $\text{Y}^{3+}$ ) al 0.5%, obteniendo una máxima eficiencia de 11.2%. La celda con  $\text{TiO}_2$  sin  $\text{Y}^{3+}$  tuvo un 10.5%. La diferencia en el desempeño fotovoltaico se debió principalmente al crecimiento de la perovskita en las dos capas, ya que la impurificación con  $\text{Y}^{3+}$  tuvo un efecto positivo en el crecimiento de cristal y en la capacidad de adsorción de perovskita, lo que fue consistente con una mayor  $J_{sc}$  y respuesta espectral. Se observó un desplazamiento negativo del nivel mínimo de la banda de conducción en la muestra impurificada al 0.5% de  $\text{Y}^{3+}$ , además de que fue posible la presencia de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en la superficie de la capa mesoporosa impurificada debido a la baja solubilidad del Y en el  $\text{TiO}_2$ ; el óxido de itrio pudo haber facilitado la adsorción de perovskita, lo que a su vez implicó una mayor absorción de radiación.

### 1.3. Justificación

El desarrollo de este trabajo se justifica en base a la posibilidad de mejorar dos aspectos que juegan un papel importante en el desempeño de las celdas solares de perovskita: la morfología y la conductividad eléctrica de las capas compactas de dióxido de titanio que son empleadas como capas transportadoras de electrones (o bloqueadoras de huecos).

Uno de los factores que complican el depósito de películas de  $\text{TiO}_2$  libres de defectos por medio del recubrimiento por centrifugación (spin coating) es la aparición de irregularidades morfológicas tales como orificios, grietas, recubrimientos incompletos, entre otros, las cuales provocan la pérdida de corriente eléctrica por el contacto directo entre la perovskita y el óxido transparente conductor (FTO, en este caso). Debido a este problema, se propone el depósito de una segunda película de  $\text{TiO}_2$  para mejorar la morfología de la capa transportadora de electrones, lo cual es esencial no sólo para minimizar la pérdida de portadores de carga sino también para obtener películas de perovskita (que se depositan sobre la capa de  $\text{TiO}_2$ ) con baja densidad de defectos, creando así las condiciones que permitan no sólo la recolección sino también la generación eficiente de electrones y huecos.

No obstante, esta solución plantea otra dificultad: la conductividad eléctrica total de la capa transportadora de electrones disminuye al depositar una segunda película de  $\text{TiO}_2$ , lo cual puede resolverse a través de la adición de elementos diferentes al titanio y al oxígeno en la red estructural del  $\text{TiO}_2$ . Esta *impurificación* puede realizarse con diferentes elementos, siendo algunos de ellos las especies iónicas positivas con carga  $3+$  (cationes trivalentes) de los elementos aluminio, hierro y bismuto, los cuales podrían sustituir en la red al catión  $\text{Ti}^{3+}$  que es una de las causas que originan la baja conductividad eléctrica.

### 1.4. Objetivos

#### 1.4.1. Objetivos generales

1. Sintetizar  $\text{TiO}_2$  en forma de películas delgadas individuales y dobles a través de métodos que sean accesibles y de implementación sencilla a escala de laboratorio, así como de sustancias precursoras de alta disponibilidad comercial.
2. Investigar el efecto de la impurificación con los cationes trivalentes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  en las propiedades morfológicas, estructurales, eléctricas y ópticas de las películas de  $\text{TiO}_2$ .
3. Aplicar las capas compactas de  $\text{TiO}_2$  en celdas solares híbridas de perovskita como capas transportadoras de electrones y analizar su desempeño fotovoltaico en términos de los efectos originados por la impurificación.

#### 1.4.2. *Objetivos particulares*

1. Identificar y explicar las posibles causas que originan la morfología observada -a través de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido- en las películas individuales y dobles de  $\text{TiO}_2$  con y sin impurificación.
2. Analizar las propiedades cristalográficas de las películas dobles con y sin impurificación así como las características de los enlaces químicos formados en éstas mediante Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman.
- 3 Analizar la conductividad eléctrica de las películas individuales y dobles impurificadas a diferentes concentraciones molares de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  a través de la técnica de dos puntas.
4. Conocer los cambios en las propiedades ópticas (transmitancia, reflectancia, band gap) al agregar una segunda capa y al impurificar con los cationes bajo estudio a través de la Espectrofotometría de rango Ultravioleta-Visible. Asimismo, estimar la posición de los defectos y estados electrónicos ubicados adentro de la banda de energía prohibida del  $\text{TiO}_2$  mediante la Espectroscopía de Fotoluminiscencia.
5. Conocer a detalle la composición química de la superficie de las películas dobles a través de la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) y los posibles cambios asociados con la impurificación.
6. Analizar los efectos morfológicos e interfaciales provocados por la impurificación de las capas compactas de  $\text{TiO}_2$  en el desempeño de las celdas solares híbridas de perovskita fabricadas.

### 1.5. Hipótesis

Debido a la posibilidad de obtener capas individuales de  $\text{TiO}_2$  con defectos tales como grietas y/o sitios del sustrato sin cubrir (huecos morfológicos), el depósito de una o más capas adicionales en condiciones iguales o diferentes a las de la primera podría reparar dichas imperfecciones, las cuales se cubrirían con la(s) película(s) superior(es) y así se reduciría su influencia en los depósitos subsecuentes. No obstante, se espera que esta solución a nivel morfológico disminuya aún más la conductividad eléctrica de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , del cual se ha reportado su baja -o muy baja- capacidad para transportar corriente eléctrica.

Una solución comúnmente empleada para disminuir el problema de la alta resistividad eléctrica es la inserción de iones diferentes a los normalmente presentes en la red estructural del  $\text{TiO}_2$ , es decir, titanio (IV) y óxido ( $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , respectivamente). Uno de los factores causantes de la baja conductividad eléctrica -y otros defectos- es la concentración excesiva del catión trivalente electrónicamente inestable  $\text{Ti}^{3+}$ , el cual resulta de la ausencia de oxígeno

en la red cristalina y cuya sustitución con cationes trivalentes *estables* disminuiría los defectos estructurales y, consecuentemente, electrónicos del TiO<sub>2</sub>. Dentro de este tipo de especies iónicas se ha reportado al catión aluminio (Al<sup>3+</sup>) y al hierro (III) (Fe<sup>3+</sup>) como sustituyentes que producen diferentes efectos electrónicos, los cuales dependen del método de síntesis y otros factores. La impurificación con el catión bismuto (III) (Bi<sup>3+</sup>) representa un área de oportunidad ya que su compleja estructura electrónica podría influir de forma positiva en la conducción de electrones a través del arreglo cristalográfico.

A través del procedimiento experimental particular llevado a cabo en este trabajo, la adición de estos cationes podría aumentar la conductividad eléctrica del TiO<sub>2</sub>, impulsando así su incorporación en celdas solares híbridas como capas transportadoras de electrones.

## 1.6. Aportaciones

1. La aplicación de más de una capa compacta de TiO<sub>2</sub> ofrece nuevas posibilidades en la conducción de electrones en celdas solares híbridas de perovskita, ya que el empleo de este enfoque permite estudiar fenómenos relacionados con el ensamblaje e interfaz formada entre dos o más capas del mismo material. El tratamiento térmico de estas capas podría llevarse a cabo de distintas formas -o en secuencias distintas-, ya sea a la misma temperatura para tener capas con grados de cristalinidad similares o a temperaturas cada vez mayores, con lo cual se conocería el efecto sobre la conductividad eléctrica al tener un perfil de cristalinidad ascendente conforme se avanza de las capas superiores a las inferiores. Así, resulta entonces interesante la aplicación de *multi*-capas compactas en celdas solares híbridas desde el punto de vista electrónico y fotovoltaico.

2. La impurificación con los cationes trivalentes Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup> en un rango de concentraciones adecuado para *cada* una de las películas que componen a la *multi*-capa compacta ofrece aún más oportunidades de conocer los fenómenos interfaciales que ocurren entre ésta y la capa de perovskita, además de poder modificar las propiedades eléctricas del TiO<sub>2</sub> en función del uso de iones con tamaños y estructuras electrónicas diferentes. Asimismo, la combinación de estos iones en capas diferentes permite una exploración ordenada que podría conducir a la fabricación de celdas solares híbridas con el mejor rendimiento posible por sustitución de especies químicas que limitan las características eléctricas del TiO<sub>2</sub>, el cual es usado comúnmente en forma de capas compactas en este tipo de celdas además de las sensibilizadas por colorante.

## Capítulo 2. Materiales y Métodos

### 2.1. Sustancias y materiales precursores

#### 2.1.1. Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

Para la preparación del sol precursor de TiO<sub>2</sub> puro e impurificado se emplearon las siguientes sustancias.

**Tabla 2.1.1.** Sustancias utilizadas para la síntesis de TiO<sub>2</sub> puro e impurificado.

Sustancia	Fórmula molecular	Marca	Características
2-propanol (IP)	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	J. T. Baker	Reactivo ACS
Tetraisopropóxido de titanio (TTIP)	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97%
Ácido clorhídrico	HCl	J. T. Baker	36.5%-38.0%
Triisopropóxido de aluminio (AIIP)	Al[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	≥99.99%
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	J. T. Baker	Reactivo ACS
Cloruro de bismuto (III)	BiCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	≥98%

#### 2.1.2. Haluro de metilamonio y plomo (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, perovskita mixta)

El material absorbente de las celdas solares fabricadas, el cloruro-yoduro de metilamonio y plomo, se sintetizó a partir de las sustancias precursoras enlistadas a continuación.

**Tabla 2.1.2.** Sustancias utilizadas para la síntesis del haluro de metilamonio y plomo.

Sustancia	Fórmula molecular	Marca	Características
Yoduro de plomo (II)	PbI <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99%
Dimetilformamida (DMF)	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Anhidro, 99.8%
Yoduro de metilamonio (MAI)	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I	Luminescence Technology Corp. (Lumtech)	-
Cloruro de metilamonio (MACl)	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl	Luminescence Technology Corp. (Lumtech)	-
2-propanol (IP)	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	J. T. Baker	Reactivo ACS

### 2.1.3. Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT)

La solución del polímero conductor de huecos de las celdas solares fabricadas se preparó mediante los siguientes compuestos.

**Tabla 2.1.3.** Sustancias utilizadas para la preparación del P3HT.

Sustancia	Fórmula molecular	Marca	Características
Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT)	$(C_{10}H_{14}S)_n$	Sigma-Aldrich	Regioregular, masa molecular promedio de 54,000-75,000, grado electrónico, 99.995%
Clorobenceno (CB)	$C_6H_5Cl$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.5\%$

### 2.1.4. Materiales adicionales para la fabricación de celdas solares

Los siguientes materiales se utilizaron para la recolección de los huecos generados en las celdas fabricadas.

**Tabla 2.1.4.** Materiales utilizados como electrodos de recolección de huecos.

Sustancia	Fórmula molecular	Marca	Características
Pintura de carbón (PC)	-	SPI Supplies	Grafito coloidal en isopropanol – 20% de sólidos
Oro	Au	Sigma-Aldrich	Alambre de diámetro de 2.0 mm, 99.99%

## 2.2. Preparación de materiales

### 2.2.1. Capa compacta de dióxido de titanio ( $TiO_2$ )

1.2 mL de TTIP se agregaron lentamente por goteo (aproximadamente una gota cada tres segundos) a 20 mL de isopropanol, el cual permaneció durante todo el proceso a una velocidad de agitación de 450 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó 0.4 mL de HCl, después de los cuales la solución precursora se mezcló durante 30 minutos a la misma velocidad de agitación.

#### 2.2.1.1. Capa compacta de dióxido de titanio impurificado con cationes trivalentes: $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ y $Bi^{3+}$ .

Después de agregar HCl a la solución cuya preparación se describe en el apartado anterior se agregaron cantidades suficientes de triisopropóxido de aluminio, hexacloruro de hierro (III) hexahidratado y cloruro de bismuto (III) disueltos en 2-propanol a una concentración de 0.2 molar para obtener  $TiO_2$  impurificado a porcentajes molares de 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.30%, 0.40%, 0.50%, 0.60%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% y 5.0%.

### 2.2.2. Haluro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , perovskita mixta)

En un frasco con 460 mg de  $\text{PbI}_2$  se agregó 1 mL de DMF, dejándose la mezcla en agitación a 450 rpm y  $70^\circ\text{C}$  durante 30 min (solución P1). En otro frasco se agregaron 50 mg de MAI y 2.4 mg de  $\text{MgCl}_2$ , a los cuales se les agregó 1 mL de IP con agitación constante de 450 rpm durante 30 minutos a  $70^\circ\text{C}$  (solución P2). El cloruro-yoduro de metilamonio y plomo fue sintetizado mediante el depósito en dos pasos de las soluciones P1 y P2 como se describe en el apartado 2.3.3.

### 2.2.3. Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT)

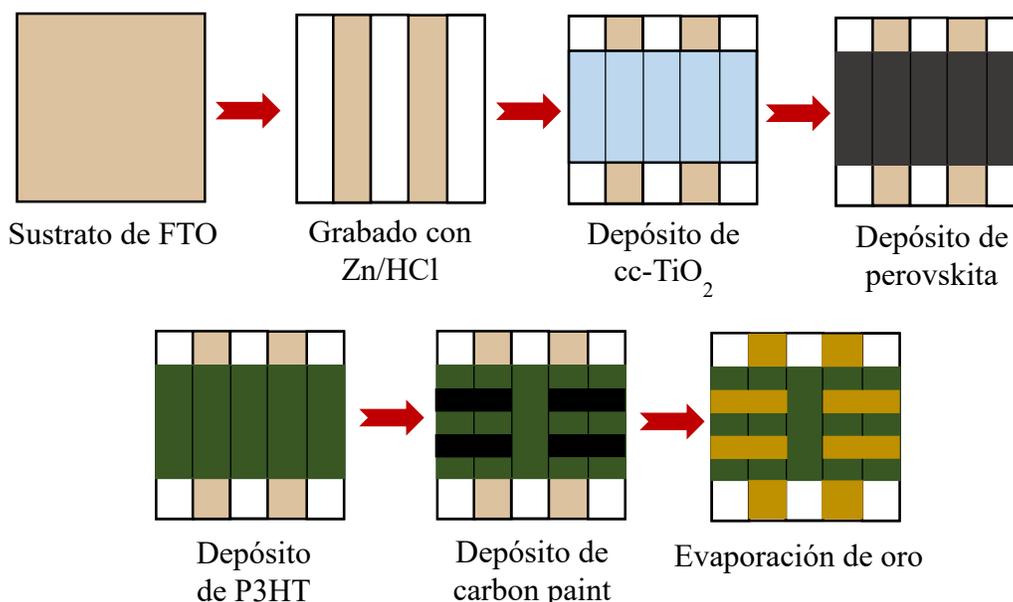
Se preparó una disolución de P3HT al 1.5% en masa al disolver 84.2 mg de polímero comercial en 5 mL de clorobenceno, agitando la solución a 450 rpm durante 20 horas para su posterior depósito por spin-coating.

### 2.2.4. Pintura de carbón (PC)

Se preparó una disolución de pintura de carbón con relación de 1.5 mL PC a 2.5 mL de isopropanol.

## 2.3. Fabricación de celdas solares híbridas

Con excepción del depósito de las capas necesarias para la obtención de la perovskita y de la evaporación de oro, el procedimiento de manufactura de las celdas solares se realizó bajo condiciones ambientales.



**Figura 2.3.1.** Secuencia de depósitos de las celdas solares híbridas fabricadas.

### 2.3.1. Grabado y lavado de sustratos conductores

Se grabó un patrón geométrico definido en cuadros de vidrio de 2.5 cm x 2.5 cm recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO Tec 15, Sigma-Aldrich, resistividad superficial de  $\sim 13 \Omega/\text{cm}^2$ ) al realizar un tratamiento químico superficial con HCl 3 M y zinc en polvo, los cuales retiraron el óxido conductor por la fricción ejercida con un cepillo de dientes en zonas descubiertas de la superficie (véase la Figura 2.3.1). A continuación se realizó el lavado de los sustratos con agua corriente, jabón líquido, agua destilada y desionizada, posterior a lo cual se introdujeron en un baño ultrasónico durante 5 minutos en recipientes con acetona y 2-propanol, consecutivamente. Una vez terminado el secado de los sustratos se introdujeron en un limpiador de superficies de luz ultravioleta/ozono durante 15 minutos para eliminar los residuos orgánicos resultantes del lavado.

### 2.3.2. Depósito de capas compactas de dióxido de titanio

60  $\mu\text{L}$  del sol precursor del  $\text{TiO}_2$  (puro o impurificado) se depositaron sobre sustratos limpios mediante el método de spin-coating (Laurell Technologies Corporation, modelo WS-650MZ-23NPPB/UD3), en el que primeramente se goteó el sol sobre la superficie con una micropipeta y luego se dispersó a una velocidad de rotación de 2000 rpm durante un minuto y a una rampa de 1000 rpm/s para obtener capas individuales de aprox. 31 nm de espesor (medido con un perfilómetro Ambios Technology XP-200). Los sustratos así depositados fueron tratados térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  durante 30 minutos para obtener el óxido metálico cristalino. Una vez concluido este calentamiento, los sustratos se enfriaron a temperatura ambiente para realizar un segundo depósito a las mismas condiciones y obtener así capas dobles de 62 nm de espesor; antes de realizar el depósito del material subsecuente al  $\text{TiO}_2$ , las películas delgadas se calentaron a  $100^\circ\text{C}$  durante 30 min para evaporar el agua presente en la superficie.

### 2.3.3. Depósito del haluro de metilamonio y plomo

100  $\mu\text{L}$  de la solución de  $\text{PbI}_2$  en DMF (P1) se gotearon sobre los sustratos recubiertos con  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  y luego se dispersaron a 3000 rpm durante 30 segundos. Posteriormente, se dio un tratamiento térmico a la película a la misma temperatura durante 1 hora. Una vez transcurrido este lapso de tiempo se gotearon 100  $\mu\text{L}$  de la solución de MAI y  $\text{MgCl}_2$  en 2-propanol (solución P2) y se dispersaron a 4000 rpm durante 30 segundos a  $100^\circ\text{C}$ , tras lo cual se realizó el tratamiento térmico a esta temperatura durante 1 h. Todo el procedimiento se realizó en atmósfera de  $\text{N}_2$  adentro de una cámara de guantes.

### 2.3.4. Depósito del poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)

200  $\mu\text{L}$  de la solución de P3HT en clorobenceno se gotearon sobre la película de perovskita y luego se dispersaron a 1500 rpm durante 30 segundos con una rampa de 100 rpm/s para obtener películas de aproximadamente 60 nm de espesor.

### 2.3.5. Depósito de pintura de carbón

La solución de pintura de carbón se depositó mediante spray-coating sobre un área *total* de  $0.30 \text{ cm}^2$  por cada contacto utilizando mascarillas de aluminio (se diseñaron cuatro contactos en total en cada celda).

### 2.3.6. Depósito de oro

Recubrimientos de oro de aproximadamente 40 nm de espesor fueron depositados por evaporación térmica en condiciones de alto vacío a  $2.2 \times 10^{-5}$  torr en cuatro contactos de área *total* de  $0.30 \text{ cm}^2$  y área *efectiva* de  $0.15 \text{ cm}^2$ .

## 2.4. Técnicas de caracterización

### 2.4.1. Caracterización morfológica

#### 2.4.1.1. Microscopía Óptica

Se realizó un primer diagnóstico de la morfología superficial de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  utilizando un microscopio óptico Olympus BX51TRF con una amplificación de 40X en modo reflectancia.

#### 2.4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los detalles superficiales de las películas de  $\text{TiO}_2$  se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-5500 a un voltaje de aceleración de 1500 V y diferentes amplificaciones.

### 2.4.2. Caracterización estructural

#### 2.4.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  depositado en sustratos de vidrio recubierto con FTO se investigó empleando un difractómetro Rigaku con radiación de cobre  $K\alpha$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) a intervalos de  $2\theta$  de  $10^\circ$  hasta  $70^\circ$ .

#### 2.4.2.2. Espectroscopía Raman

La caracterización por espectroscopía Raman se llevó a cabo en un equipo Raman Multilínea de alta resolución marca Princeton Instruments, modelo Trivista 557 en configuración monovista con un láser de 532 nm, rejilla de 1200 l/mm y resolución de  $1.9 \text{ cm}^{-1}$  usando un microscopio Olympus con objetivo de 100X.

#### 2.4.3. Caracterización eléctrica: Conductividad por dos puntas

La conductividad eléctrica de las películas individuales y dobles de  $\text{TiO}_2$  depositado en sustratos de vidrio se determinó mediante la técnica de dos puntas utilizando una fuente programable de voltaje Keithley 230 y midiendo la respuesta eléctrica del material con un multímetro Keithley 619. Antes de realizar las mediciones se depositaron contactos de

pintura de plata (Ted Pella, Inc.) sobre la superficie de las películas, en las cuales se aplicó un voltaje constante de 20 V durante un tiempo total de 30 s compuesto por 10 s de medición en oscuridad, 10 s bajo iluminación y otros 10 s en oscuridad.

#### 2.4.4. Caracterización óptica

##### 2.4.4.1. Espectroscopía de rango ultravioleta-visible (UV-Vis)

La transmitancia y reflectancia especular de las películas delgadas individuales y dobles de TiO<sub>2</sub> se analizaron usando un espectrofotómetro de rango ultravioleta y visible Shimadzu UV-3101 PC en un intervalo de longitudes de onda de 250 nm hasta 2500 nm.

##### 2.4.4.2. Espectrometría de Fotoluminiscencia

Las características fotoluminiscentes de las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas en sustratos de vidrio se midieron usando un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 35 en un rango de longitudes de onda de 200 nm hasta 900 nm utilizando una longitud de excitación de 315 nm, filtro de corte de 350 nm, velocidad de escaneo de 120 nm/min y aperturas de excitación y emisión de 15.0 nm, respectivamente.

#### 2.4.5. Caracterización elemental

##### 2.4.5.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

El análisis por EDS se encuentra acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) con un analizador de 133 eV y una unidad de procesamiento de señales marca Bruker.

##### 2.4.5.2. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

El análisis de las películas de TiO<sub>2</sub> por XPS se realizó en un equipo Perkin-Elmer modelo PHI 5100 con fuente dual de Mg/Al, ánodo de Mg de 15 kVa, 300 W, 20 mA y con vacío en la cámara principal entre  $8 \times 10^{-9}$  torr y  $1 \times 10^{-8}$  torr.

#### 2.4.6. Caracterización de celdas solares híbridas: característica corriente-voltaje.

El desempeño de las celdas solares fabricadas se evaluó midiendo su respuesta eléctrica en oscuridad y bajo luz solar simulada con intensidad de un sol ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) usando una lámpara Oriel modelo 81174, una fuente de voltaje Keithley 230 y un multímetro Keithley 619 para registrar la corriente producida por las celdas. El voltaje se aplicó en modo directo (*forward bias*) desde -0.5 V hasta 1.0 V con paso de 0.05 V por segundo, utilizando una mascarilla de aluminio para cubrir el área efectiva de cada contacto igual a  $0.15 \text{ cm}^2$ .

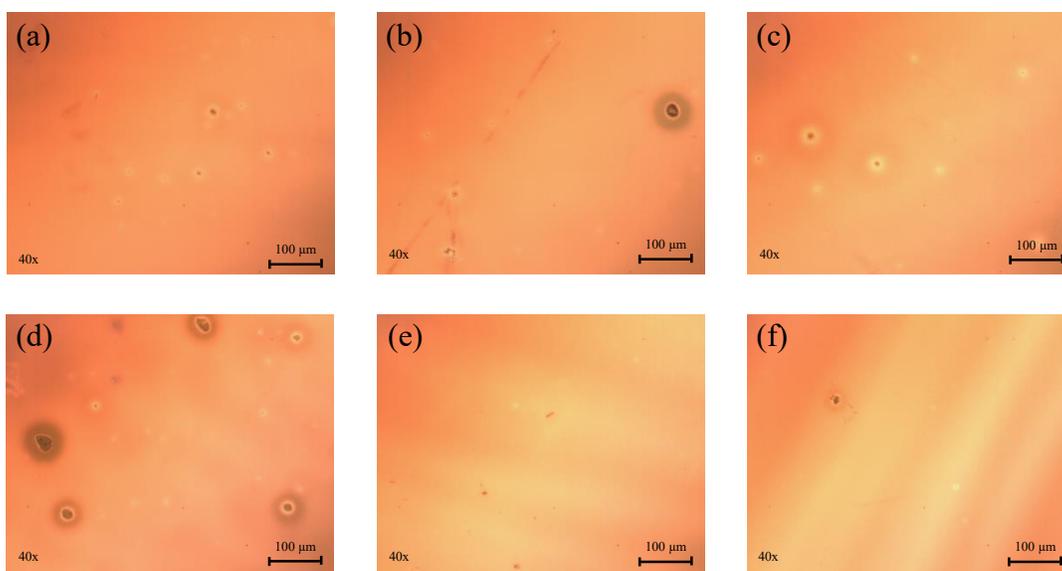
## Capítulo 3. Resultados y Análisis

### 3.1. Caracterización morfológica

#### 3.1.1. Microscopía Óptica

A través de esta técnica se puede realizar una primera exploración de la morfología superficial de las películas individuales y dobles de  $\text{TiO}_2$  con la intención de saber si tienen defectos y, si los hay, aproximar sus dimensiones para estimar el efecto que tendrían en las celdas solares por fabricar así como para proponer la(s) solución(es) correspondiente(s).

##### 3.1.1.1. Películas individuales de $\text{TiO}_2$

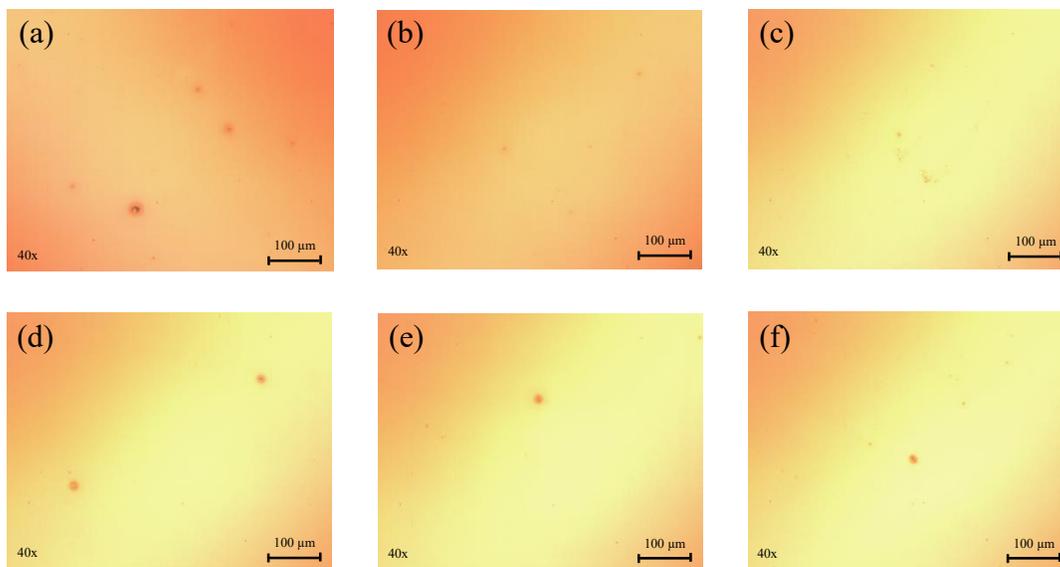


**Figura 3.1.1.** Microfotografías de películas individuales de  $\text{TiO}_2$  tratadas térmicamente a (a) 150°C, (b) 250°C, (c) 350°C, (d) 450°C, (e) 550°C y (f) 600°C.

En la Figura 3.1.1 se observa que las películas individuales de  $\text{TiO}_2$  (31 nm de espesor) depositadas en vidrio presentan huecos o interrupciones en la continuidad morfológica del material, lo cual conduce a efectos negativos tanto en el depósito de los materiales subsecuentes como en las características electrónicas de esta película delgada, ya que es a través de estos huecos por donde hay fuga de corriente eléctrica que no se puede aprovechar para su uso en otros dispositivos. Los huecos generados tienen la siguiente distribución aproximada de diámetros: 10.61 nm cuando la película se somete a tratamiento térmico de 150°C, 30.30 nm a 250°C, 12.15 nm a 350°C, 27.65 nm a 450°C, sin huecos observables a 550°C y 19.70 nm a 600°C. Al observar la Figura 3.1.1 resulta evidente una mayor densidad de huecos para la película tratada a 450°C, por lo que se puede proponer el depósito de una segunda película de  $\text{TiO}_2$  bajo las mismas condiciones para aminorar el efecto de las imperfecciones en el desempeño electrónico de estas capas compactas.

3.1.1.2. Películas dobles de TiO<sub>2</sub>

En la Figura 3.1.2 se observa que, en general, la densidad de huecos y defectos disminuyó notablemente con el depósito de una segunda capa para la mayoría de las temperaturas de cristalización –se observa un efecto contrario a 150°C-. A pesar de que no fue posible la eliminación total de los huecos, se observa además una disminución en la distribución de diámetros, cuyos valores oscilan entre los 16.66 nm hasta los 25.76 nm.



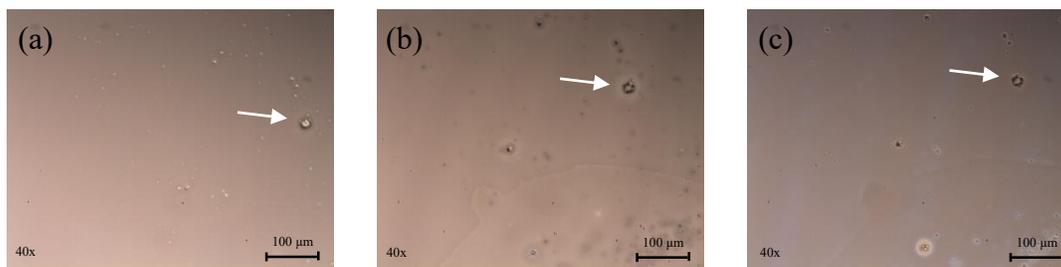
**Figura 3.1.2.** Microfotografías de películas dobles de TiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a (a) 150°C, (b) 250°C, (c) 350°C, (d) 450°C, (e) 550°C y (f) 600°C.

Varios factores pueden contribuir al origen de los defectos observados: partículas sólidas de tamaño considerable –entre 30 y 100 μm- suspendidas en el sol-gel precursor, las cuales pueden provenir de las sustancias precursoras y/o de los solventes utilizados. Por ejemplo, hay que tener cuidado especial con la sustancia orgánica precursora del titanio usada en este trabajo, el tetraisopropóxido de titanio (TTIP), el cual tiene una alta higroscopicidad y su manejo tiene que realizarse bajo condiciones especiales (cámaras con control de humedad) para evitar la formación de sólidos tanto en el interior del recipiente que los contiene así como en la tapa del mismo. Además, el ambiente en el que se realiza el tiene que estar lo más libre de partículas posible, ya que se observó una alta adherencia de las mismas en la superficie del sustrato cubierto con la película del sol-gel precursor. Las características reológicas de éste también juegan un papel importante ya que, por ejemplo, su viscosidad determinará en buen grado la adherencia y cobertura en el sustrato sobre el cual se deposita. Al considerar este tipo de características también se deben tomar en cuenta la concentración de las sustancias precursoras, la temperatura y características dinámicas del depósito, entre otros. En el caso de trabajo bajo estudio, la concentración molar del sol-gel precursor es de 0.1876 M de TTIP, 0.6095 M de HCl y 12.0947 M de isopropanol, el cual fue preparado con

agitación constante de 450 rpm a temperatura ambiente –entre 23°C a 26°C-, condiciones a las cuales se observa la aparición de huecos y otros defectos.

El material sobre el que se deposita el sol-gel precursor juega un papel clave debido a que las características morfológicas del material depositado y tratado térmicamente dependerán en buena parte de la calidad del contacto físico que haya entre los dos materiales; es decir, se obtendrán resultados diferentes si la superficie del sustrato tiene distintos grados de rugosidad o incluso si hay algún tipo de interacción química con la solución precursora. En las Figuras 3.1.1 y 3.1.2 se muestran depósitos individuales y dobles de TiO<sub>2</sub>, respectivamente, en sustratos de vidrio sin recubrimiento.

Dentro del procedimiento de síntesis de materiales en película delgada es vital conocer la etapa en la que se forman los huecos, ya que es precisamente en esa fase sobre la cual se deben hacer las modificaciones necesarias para prevenir la aparición de este tipo de defectos. En la Figura 3.1.3 se muestran microfotografías de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> en distintas etapas de preparación, a saber: (a) película delgada del sol-gel precursor (sin tratamiento térmico), (b) primera capa de TiO<sub>2</sub> cristalizado y (c) segunda capa de TiO<sub>2</sub> cristalizado.

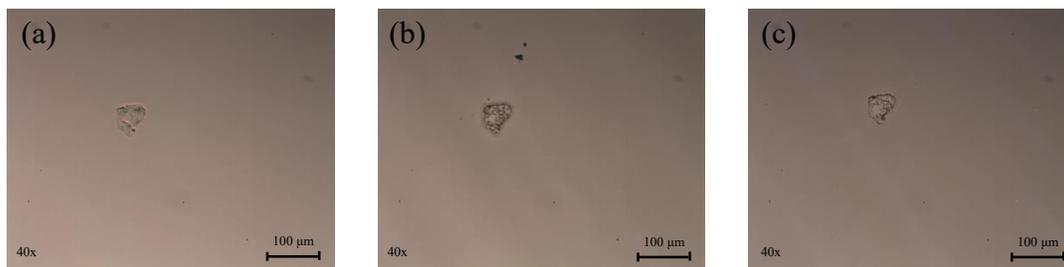


**Figura 3.1.3.** Microfotografías de películas de TiO<sub>2</sub> en vidrio (a) antes del primer horneado a 450°C, (b) después del primer horneado y (c) después del segundo horneado.

En la Figura 3.1.3a puede observarse que, incluso antes de cualquier tratamiento térmico, ya hay puntos del sustrato sin cubrir por la película del sol-gel precursor (indicado con la flecha blanca sobre la imagen), lo cual indica que el contacto entre éste y la superficie del material del que está hecho el sustrato (vidrio en este caso) no es el óptimo. Las características reológicas del sol-gel precursor deben modificarse de distintas formas para evitar la aparición de los puntos sin cubrir, una de ellas puede ser aumentando la temperatura a la que se realiza el depósito o aumentando la viscosidad del sol-gel como resultado del incremento de la cantidad de TTIP en el mismo. En la Figura 3.1.3b se observa la aparición de un mayor número de imperfecciones tales como fronteras o demarcaciones que interrumpen la homogeneidad de la superficie del material, aglomeraciones (que aparecen como puntos oscuros) que resultan de la calcinación del material orgánico precursor y que quedan insertadas en la superficie del mismo, además de los huecos que se distinguen por tener límites circulares oscuros derivados de la calcinación del material orgánico que rodea a estos defectos, lo que indica una mayor concentración de material alrededor de los mismos. Al agregar la segunda capa de TiO<sub>2</sub> se observa que aún persisten los huecos que se formaron durante el depósito del sol-gel precursor, tal como se ilustra en Figura 3.1.3c, sin embargo se

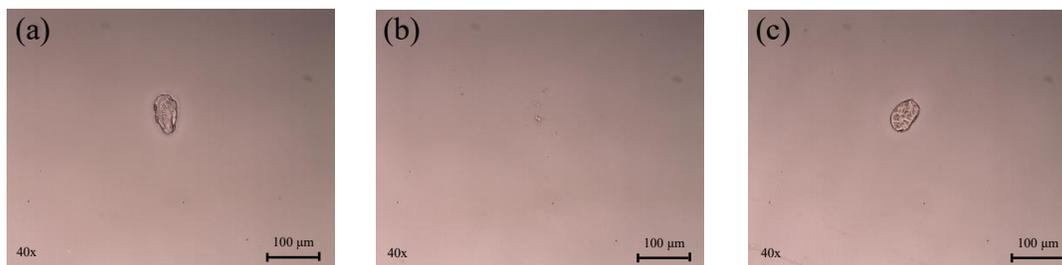
aprecia una mejoría en las características morfológicas al cubrir las zonas con puntos calcinados de forma que la segunda capa en cierta forma *limpia* la primera capa de  $\text{TiO}_2$ .

Para aplicaciones electrónicas, las películas compactas de  $\text{TiO}_2$  se depositan en sustratos de vidrio recubiertos con óxidos transparentes conductores, siendo comunes el óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés) o el óxido de indio-estaño (ITO). En la Figura 3.1.4 se muestran las distintas etapas del depósito del mismo tipo de sol-gel precursor en FTO, en donde se observa una diferencia notable respecto al depósito en vidrio en cualquier etapa del procesamiento de la película delgada ya que se observan menos defectos cuando se depositan en vidrio recubierto por este tipo óxido metálico impurificado. En general puede verse un mejor recubrimiento del sol-gel precursor, lo que indica que las características superficiales de este sustrato (una mayor rugosidad respecto al vidrio, por ejemplo) concuerdan de mejor forma con las características reológicas del sol-gel, lo que lleva a un mejor contacto físico entre el material sólido y el líquido. Como sucedió en el caso de la Figura 3.1.3b, en este caso también se observa la calcinación de una pequeña cantidad de material orgánico que permanece después del primer tratamiento térmico. Sin embargo, la superficie de la película doble nuevamente se observa más limpia que la de una sola capa de material.



**Figura 3.1.4.** Microfotografías de películas de  $\text{TiO}_2$  en vidrio recubierto con FTO (a) antes del primer horneado, (b) después del primer horneado y (c) después del segundo horneado.

Uno de los aspectos que debe tomarse en cuenta para obtener películas delgadas de calidad aceptable es su espesor ya que, a pesar de que se podrían obtener ahorros importantes en la cantidad de material precursor utilizado, un menor espesor implica que se debe tener un mayor cuidado para asegurar la calidad y reproducibilidad en el proceso de depósito, lo cual está muy relacionado con el método de síntesis empleado. En la Figura 3.1.5 se pueden observar las características de depósitos por spin-coating de  $\text{TiO}_2$  (una sola capa) en FTO tratado térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  a valores fijos de tiempo de rotación, rampa de aceleración y volumen de sol-gel empleado (1 min, 1000 rpm/s y 60  $\mu\text{L}$ , respectivamente) con velocidades de rotación variables: 1000 rpm (espesor de 60 nm), 2000 rpm (31 nm) y 3000 rpm (<25 nm).



**Figura 3.1.5.** Microfotografías de películas de TiO<sub>2</sub> en vidrio recubierto con FTO depositadas a (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm y (c) 3000 rpm.

Se puede apreciar que, efectivamente, la cantidad de defectos es variable conforme a la velocidad de rotación y, por tanto, del espesor de las muestras. En general se observó que a menor velocidad (mayor espesor) la cantidad de defectos tiende a disminuir. Sin embargo, en la Figura 3.1.5a se demuestra que aun así el depósito del sol-gel desarrollado en este trabajo conduce a defectos morfológicos –huecos- que afectan el desempeño electrónico de estas capas. En la Figura 3.1.5b se aprecia un depósito con una cantidad mínima de defectos en una película delgada de aprox. 31 nm de espesor, el cual además se obtuvo con una reproducibilidad deseable (es decir, el depósito de películas con baja densidad de defectos se pudo replicar en este tipo de sustrato). Se observó lo contrario en películas obtenidas a 3000 rpm, ya que en general se obtienen películas con densidades de defectos variables. Por lo tanto, las películas delgadas obtenidas a 2000 rpm representan un compromiso aceptable entre un espesor mínimo y una densidad de defectos mínima.

En la Tabla 3.1.1 se resumen los resultados observados a través de la microscopía óptica.

**Tabla 3.1.1.** Resumen de resultados de Microscopía Óptica.

Tipo de película de TiO <sub>2</sub>	Características	Comentarios
Individual	Se observan defectos morfológicos en sustratos de vidrio y FTO a diferentes temperaturas: orificios, residuos y fronteras producto de la calcinación del precursor orgánico de TiO <sub>2</sub> en películas de 31 nm de espesor.	Los defectos aparecen desde el depósito fresco del sol-gel precursor. Características reológicas mejor adaptadas para el FTO, sin embargo se requiere evitar la presencia de partículas sólidas en la suspensión. La densidad de defectos varía también en función de la velocidad de rotación del depósito. Se obtuvieron películas con la menor densidad de defectos a 2000 rpm.
Doble	Se logra reducir la densidad de defectos en los dos tipos de sustrato, sin embargo no en su totalidad.	

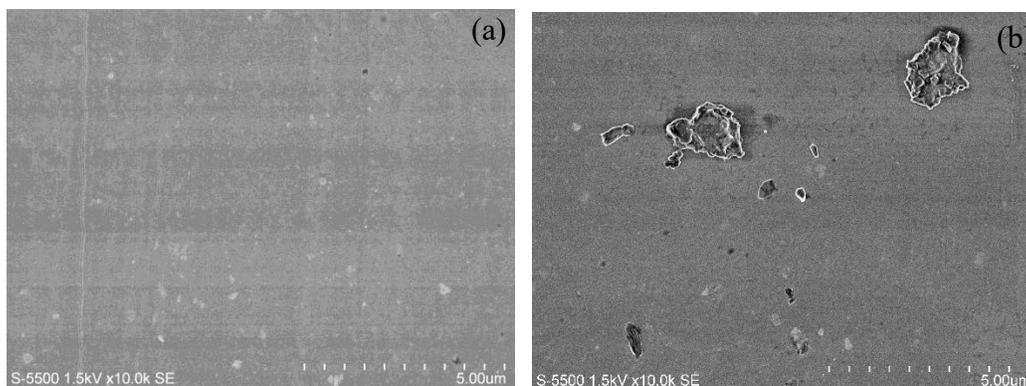
### 3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis morfológico detallado de la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$  permite conocer el impacto -a microescala- de las soluciones propuestas para cubrir los defectos observados a través de la microscopía óptica. Además, con base en las imágenes de SEM se puede tener mayor fundamento para explicar el desempeño fotovoltaico de las celdas solares en función del tipo de morfología de las capas compactas de  $\text{TiO}_2$ .

#### 3.1.2.1. Película individual de $\text{TiO}_2$

Se realizó el análisis detallado de la superficie de las películas individuales de  $\text{TiO}_2$  depositadas en sustratos de vidrio a través de la Microscopía Electrónica de Barrido, la cual es una técnica frecuentemente utilizada para conocer las características morfológicas de distintos materiales a escalas micrométricas. En la Figura 3.1.6 se ilustran microfotografías de una zona con baja densidad de defectos y otra con agregados del material orgánico que puede resultar de la calcinación de los sólidos presentes en el sol-gel precursor o de partículas presentes en el medio en el cual se realizó la preparación de las películas delgadas.

En la Figura 3.1.6a puede verse que la superficie de este tipo de películas delgadas cuenta con una baja cantidad de irregularidades, sin embargo, en el caso de películas individuales depositadas en vidrio (no en FTO), la cantidad de defectos es esencialmente no replicable. Además, la distribución del sol-gel precursor en esta superficie no es homogénea, produciendo zonas donde hay una mayor acumulación de material orgánico que resulta evidente después del primer tratamiento térmico –puntos oscuros o material calcinado observado en la Figura 3.1.3-, lo que también puede ser una causa de los aglomerados observados en la Figura 3.1.6b.

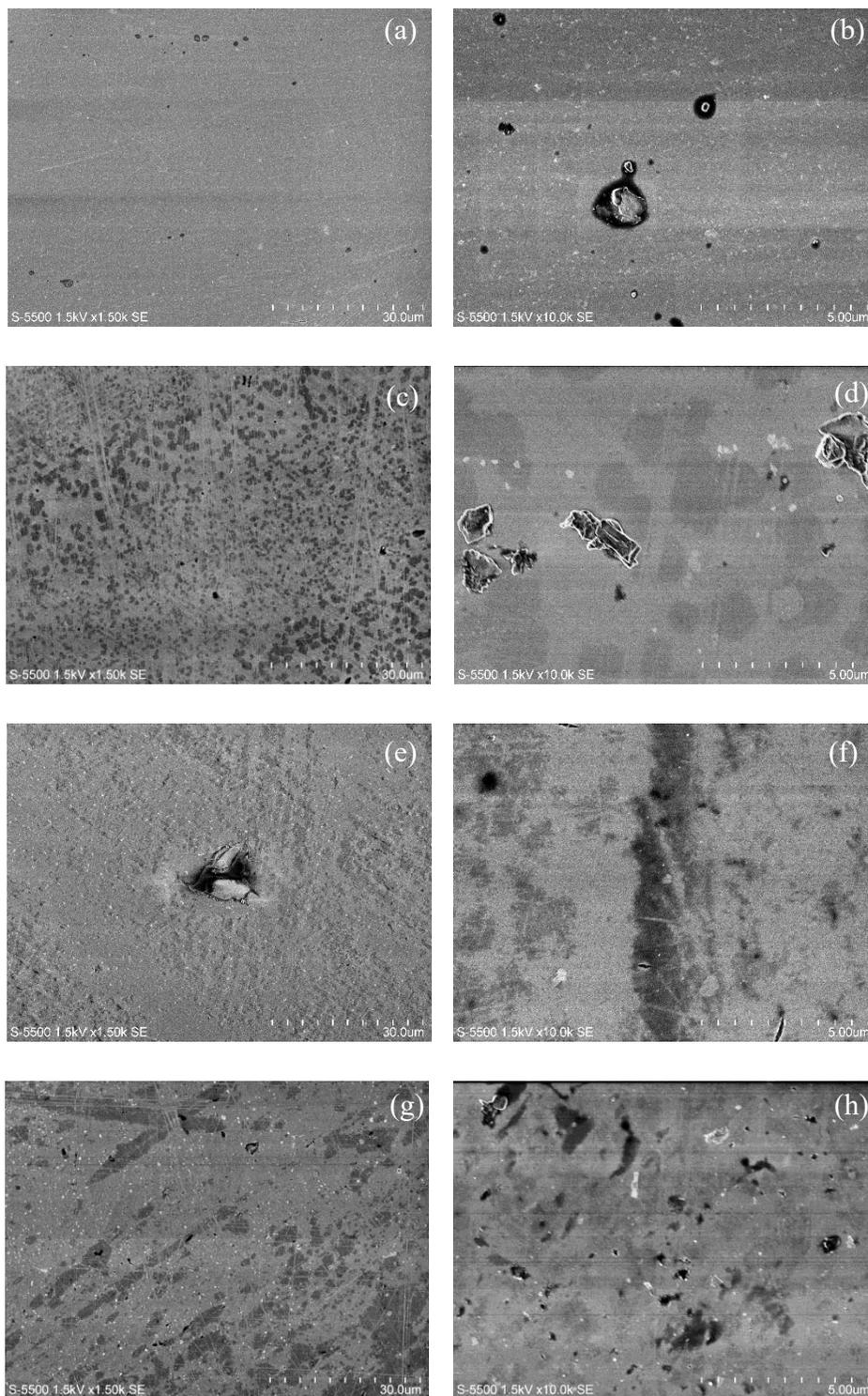


**Figura 3.1.6.** Microfotografías de una película individual de  $\text{TiO}_2$  depositada en un sustrato de vidrio (espesor de 31 nm); (a) zona de baja densidad de defectos y (b) zona con agregados sólidos.

### 3.1.2.2. Películas dobles de TiO<sub>2</sub>

En la Figura 3.1.7 se observan los detalles morfológicos de películas dobles de TiO<sub>2</sub> en las cuales se depositó una segunda capa de TiO<sub>2</sub> impurificado con los cationes trivalentes Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup> a concentraciones de 1.0%, 0.40% y 0.05% mol, respectivamente. En la mayoría de los casos se observa la presencia de huecos y de cúmulos de material calcinado incrustados en la superficie de la película, además de que en el caso de las películas con una segunda capa impurificada (imágenes 3.1.7c a 3.1.7f) es notable la distribución no homogénea sobre la primera capa, lo cual se aprecia como manchas o redes discontinuas. Tomando como evidencia dichas microfotografías, se podría afirmar que el contacto físico entre la superficie del TiO<sub>2</sub> tratado térmicamente y el sol-gel precursor impurificado no es el óptimo, lo cual puede deberse, nuevamente, a las características reológicas de este último y al grado de rugosidad de la superficie del óxido metálico. No obstante, en este caso también cabe identificar a la *vejez* del sol-gel impurificado como un posible factor que interviene en la calidad del depósito de la segunda capa de TiO<sub>2</sub>; el sol-gel sin impurificar fue depositado inmediatamente después de prepararlo, en tanto que el sol-gel impurificado fue preparado, almacenado y refrigerado durante un tiempo variable (de uno a treinta días, aproximadamente) con la finalidad de que los cationes empleados se incorporaran lo más homogéneamente posible –formando enlaces químicos– en las redes tridimensionales formadas durante el proceso de hidrólisis del precursor orgánico así como en la polimerización y condensación que tienen lugar en la formación del precursor del TiO<sub>2</sub>.

Como prueba de la diferencia entre los tiempos de reposo del sol-gel precursor puro e impurificado se pueden comparar las imágenes 3.1.7a y 3.1.7b con las restantes, ya que en estas dos microfotografías se observan superficies con una mayor continuidad que las correspondientes a películas impurificadas a pesar de la evidente presencia de defectos observables en los depósitos sin impurificar (principalmente cúmulos de material orgánico). También es posible la interacción química entre las sales precursoras de los cationes trivalentes [trisisopropóxido de aluminio, hexacloruro de hierro (III) hexahidratado y cloruro de bismuto (III)], el TTIP y el HCl teniendo como solvente común el isopropanol, lo que podría modificar negativamente las propiedades del sol-gel precursor a depositar en los sustratos de vidrio mostrados en la Figura 3.1.7. Este tipo de interacciones químicas entre los materiales precursores se ejemplifica en un reporte de Wang y col. (61), quienes realizaron el depósito de películas compactas de TiO<sub>2</sub> impurificado con magnesio, obteniendo películas regulares y densas con una relación molar Mg/Ti no mayor a 0.1. Sin embargo, la calidad de las películas disminuyó debido a la aparición de aglomerados cuando la relación Mg/Ti aumentó a 0.15, lo cual se atribuyó a la rápida hidrólisis del TiCl<sub>4</sub> por el agua cristalizada en el precursor del Mg -agregado en exceso-, el acetato de magnesio tetrahidratado [Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O].



**Figura 3.1.7.** Microfotografías de películas dobles de  $\text{TiO}_2$  depositadas en sustratos de vidrio. (a) y (b):  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ , (c) y (d)  $\text{TiO}_2/1.0\% \text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$ , (e) y (f)  $\text{TiO}_2/0.40\% \text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ , (g) y (h)  $\text{TiO}_2/0.05\% \text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ .

Pathak y col. (14) sintetizaron capas compactas y mesoporosas de TiO<sub>2</sub> puras e impurificadas con aluminio (Al<sup>3+</sup>), en las cuales se observó una morfología bien definida con un 1.0% de precursor de Al gracias al auto-ensamblaje del copolímero de bloque, el cual se remueve durante el tratamiento térmico del TiO<sub>2</sub> a alta temperatura. Se observó también que la síntesis de películas con superficie continua es independiente de la cantidad de precursor de Al agregada, lo que indica la robustez del método de procesamiento empleado.

En la Tabla 3.1.2 se resumen los resultados observados a través de la microscopía electrónica de barrido.

**Tabla 3.1.2.** Resumen de resultados de Microscopía Electrónica de Barrido.

Tipo de película de TiO <sub>2</sub>	Características	Comentarios
Individual	La cantidad de partículas calcinadas e insertadas en la superficie de la película es notable. A pesar de ello, se observa un recubrimiento continuo en los sitios donde sí hay depósito de TiO <sub>2</sub> .	La discontinuidad morfológica de las películas dobles impurificadas podría tener su origen en el contacto físico desfavorable entre las suspensiones impurificadas y la primera capa de TiO <sub>2</sub> , lo cual es producto de un mayor tiempo de almacenamiento a baja temperatura (-4°C) para permitir la incorporación de los cationes impurificantes en la red polimérica precursora del TiO <sub>2</sub> .
Doble	Se observa la presencia remanente de huecos y partículas calcinadas. Las películas dobles impurificadas se caracterizan por tener una discontinuidad morfológica significativa.	

## 3.2. Caracterización estructural

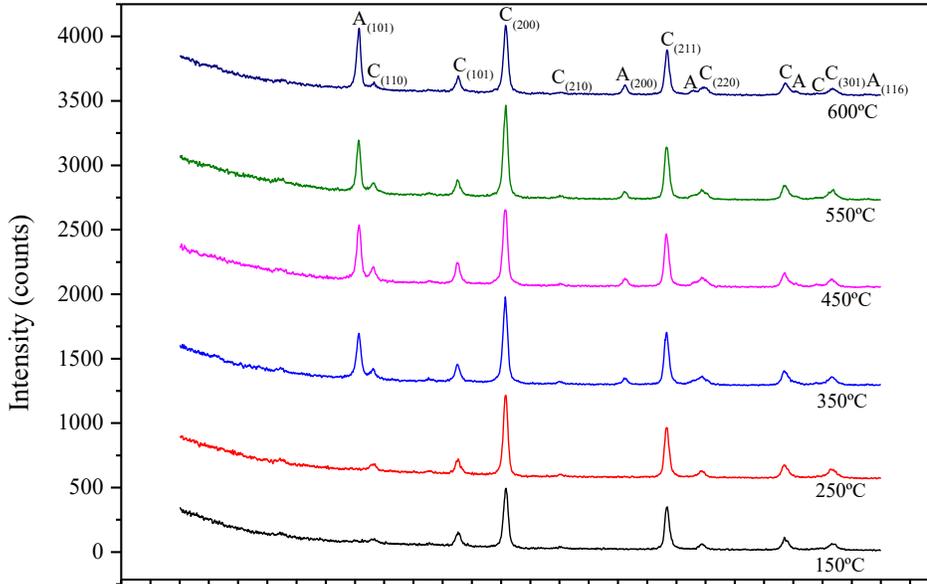
### 3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Las diferentes propiedades del TiO<sub>2</sub> (eléctricas, ópticas, entre otras) dependen en buena medida de la forma en que los átomos de titanio y oxígeno se enlazan para formar redes tridimensionales, es decir, dependen de su fase cristalográfica. Por ello, resulta esencial el análisis mediante difracción de rayos X, la cual permite identificar dicha fase y conocer los cambios estructurales asociados con la introducción de átomos diferentes en la red cristalina.

#### 3.2.1.1. En función de la temperatura

En la Figura 3.2.1 se muestra la evolución de la cristalinidad de la película delgada doble de TiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, desde su fase amorfa (a 150°C y 250°C) hasta su cristalinidad completa (600°C). En el difractograma se observan dos fases cristalográficas, la anatasa (A,  $2\theta \cong 25.3^\circ$ ) correspondiente al TiO<sub>2</sub> y la casiterita correspondiente al óxido de estaño (C,  $2\theta \cong$

37.9°), esta última proveniente del FTO en el que se depositaron las películas delgadas de 62 nm de espesor; también se muestran los planos cristalográficos como subíndice de cada fase que aparece en el difractograma.



**Figura 3.2.1.** Difractograma de películas dobles de TiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.2.1 no se observa la aparición de la fase termodinámicamente más estable del TiO<sub>2</sub>, la cual recibe el nombre de *rutilo* [aparecería en  $2\theta \cong 27.5^\circ$  (62)]. A pesar de que esta fase ha sido investigada a nivel básico y en distintas aplicaciones (celdas solares, fotocatalisis, entre otros), sus propiedades electrónicas no son tan deseables como las de la fase anatasa, siendo una de ellas la mayor conductividad eléctrica de esta última.

En la Figura 3.2.2 se muestran distintos parámetros cristalográficos de la fase anatasa obtenida en las películas delgadas dobles de TiO<sub>2</sub>, a saber:  $D$  es el tamaño de cristal, calculado con la ecuación de Debye-Scherrer (ec. 3.2.1),  $d$  es el espacio interplanar, de la Ley de Bragg (ec. 3.2.2),  $a$  y  $c$  son los parámetros de una red tetragonal, la cual es usada en los cálculos para la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (ec. 3.2.3) y  $R$  es el grado de distorsión de una red tetragonal (4).

Ecuación de Debye-Scherrer

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} , \quad (3.2.1)$$

donde:  $D$ - tamaño de cristal,  
 $k$ - constante igual a 0.9,  
 $\lambda$ - longitud de onda de los rayos X usados (1.5406 Å, en este caso),  
 $\beta$ - igual al ancho a la mitad del pico máximo (FWHM, por sus siglas en inglés), en radianes,  
 $\theta$ - ángulo de la luz difractada por un plano cristalino (en grados sexagesimales).

Espacio interplanar

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} , \quad (3.2.2)$$

donde:  $d_{hkl}$ - espacio interplanar,

Parámetros de red tetragonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} , \quad (3.2.3)$$

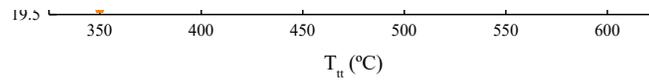
donde:  $h, k, l$ - números representativos de los planos cristalográficos en las direcciones  $x, y$  y  $z$  de una celda unitaria,  
 $a, c$ - Parámetros geométricos de la red cristalina (longitudes de la celda en las direcciones  $x$  y  $z$ ),

Grado de distorsión de una red tetragonal

$$R = \frac{2a\sqrt{2/3}}{c} , \quad (3.2.4)$$

donde:  $R$ - grado de distorsión o desviación geométrica de la celda unitaria respecto a la celda tetragonal ideal.

Puede verse que la tendencia de cambio del tamaño de cristal ( $D$ ) concuerda con la correspondiente a los valores del FWHM mostrados en la Tabla 3.2.1, siendo estos parámetros directamente relacionados a través de la ecuación 3.2.1: a menor FWHM (o  $\beta$ ) se calcula un mayor  $D$ , lo cual se ve reflejado en la Figura 3.2.2. Se tiene, por lo tanto, la cristalinidad máxima cuando el tamaño de cristal es máximo, situación que ocurre cuando los átomos que forman a la red cristalina ocupan posiciones cercanas a las ideales (o aquellas posiciones en las que la red tridimensional tiene la menor cantidad de defectos estructurales) formando un orden de largo alcance que confiere al material sus propiedades características de la mejor forma posible.



**Figura 3.2.2.** Variación de los parámetros cristalográficos de películas dobles de  $\text{TiO}_2$  puro en función de la temperatura.

En correlación con los desplazamientos del pico máximo de la anatasa, se tiene un espacio interplanar máximo cuando la posición de dicho pico tiene el menor valor, lo que se puede entender matemáticamente a través de la ecuación 3.2.2 y gráficamente en la Figura 3.2.2. El hecho de que se tenga un mayor espacio interplanar en la red cristalina confiere mayor espacio a los átomos para su acomodo en la misma, lo que en este caso se logra a  $550^\circ\text{C}$ .

Conociendo el espacio interplanar  $d_{hkl}$  y los índices  $(hkl)$  de dos planos cristalográficos de la misma fase se pueden calcular los parámetros  $a$  y  $c$  resolviendo la ecuación 3.2.3, los cuales también se han graficado en la Figura 3.2.2 para los planos (101) y (200) de la anatasa. Al observar estas gráficas puede notarse una tendencia opuesta entre  $a$  y  $c$  ya que, por ejemplo, a  $450^\circ\text{C}$  el parámetro  $a$  aumenta hasta un máximo de  $3.7788 \text{ \AA}$  y el parámetro  $c$  disminuye hasta un mínimo de  $9.4602 \text{ \AA}$ . En general la tendencia es casi especular en el eje horizontal, lo que puede indicar una correlación geométrica que tiende a estabilizar las dimensiones de

la celda unitaria de la fase anatasa y mantener el arreglo tridimensional lo más balanceado posible en términos de espacio ocupado por los átomos de titanio y oxígeno.

El grado de distorsión geométrica  $R$  de una red tetragonal de anatasa es mínimo a 350°C y máximo a 450°C, además de que cabe hacer notar que esta gráfica y la del espacio interplanar ( $d_{hkl}$ ) son una reflexión especular aproximada en el eje horizontal, con lo que de nueva cuenta se podría pensar en una correlación entre ambos parámetros en términos del arreglo tridimensional de la celda unitaria, así como en su estabilidad estructural.

Considerando que se obtiene la mayor cristalinidad a 550°C, se podría esperar *el* menor grado de distorsión a esta temperatura. Sin embargo, se observa la menor distorsión a 350°C. A esta temperatura los núcleos atómicos vibran con una frecuencia menor que a temperaturas mayores, por lo que permiten que otros núcleos se acerquen más en una determinada dirección a expensas de un distanciamiento mayor en la dirección perpendicular para mantener la estabilidad general de la celda unitaria. Esta observación se ve soportada por los valores de  $a$  y  $c$  a 350°C de la Figura 3.2.2, los cuales tienen los valores mínimo y máximo de sus respectivas series y que resultan en el valor más pequeño de grado de distorsión si se considera la ecuación 3.2.4.

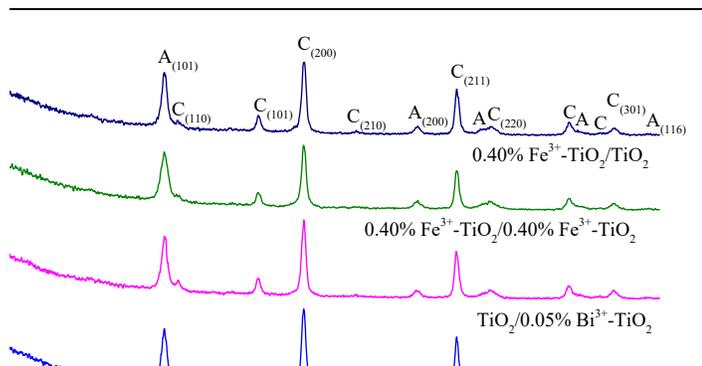
En la Tabla 3.2.1 se muestran, entre otros valores que se muestran esquemáticamente en la Figura 3.2.2, la posición  $2\theta$  del pico máximo de la fase anatasa y el FWHM, el cual da indicios del grado de cristalinidad del material de interés. Al observar en la tabla la tendencia de los valores de este último parámetro se puede apreciar que disminuye hasta un valor mínimo a 550°C y luego aumenta a 600°C, tendencia que se asocia con un aumento gradual de cristalinidad hasta alcanzar un máximo a 550°C y luego con una disminución a temperaturas más altas. El aumento del FWHM a 600°C podría implicar la aparición de la fase rutilo probablemente a partir de los 650°C o 700°C. Sin embargo, el empleo de estas temperaturas de tratamiento térmico rebasa los límites de interés del presente estudio. Asimismo, se observa un ligero desplazamiento de la posición del pico máximo de la fase anatasa a pesar de que no se encontró tendencia alguna en estos desplazamientos. No obstante, se llega a un valor mínimo a una temperatura de 550°C.

**Tabla 3.2.1.** Resultados del análisis cristalográfico de las películas dobles de TiO<sub>2</sub> puro tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

$T_{tt}$ (°C)	$2\theta_{(101)}$ (°)	FWHM (°)	D (nm)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	R
150	-	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-	-
350	25.34	0.415	19.62	3.5119	3.7728	9.6110	0.6410
450	25.36	0.406	20.06	3.5092	3.7788	9.4602	0.6523
550	25.32	0.376	21.66	3.5147	3.7772	9.5956	0.6428
600	25.34	0.390	20.88	3.5119	3.7788	9.5134	0.6486

### 3.2.1.2. En función del elemento impurificante

En la Figura 3.2.3 se muestran los difractogramas de películas dobles de  $\text{TiO}_2$  cuya segunda capa fue impurificada a distintas concentraciones molares de los cationes trivalentes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ . La temperatura de tratamiento térmico se mantuvo constante para todas las muestras e igual a  $450^\circ\text{C}$ . Además, en la Tabla 3.2.2 se resumen los parámetros cristalográficos correspondientes.



**Figura 3.2.3.** Difractograma de películas dobles de  $\text{TiO}_2$  impurificadas ( $T_{\text{it}} = 450^\circ\text{C}$ ).

En la Figura 3.2.3 se puede apreciar que la presencia de átomos diferentes al titanio y al oxígeno no promovió la conversión hacia la fase rutilo en las concentraciones molares de cationes metálicos estudiadas en este caso; dicha conversión ha sido reportada como una función de factores tales como las sustancias precursoras y el método de síntesis del  $\text{TiO}_2$ .

En los diferentes tipos de películas delgadas impurificadas se observan solamente la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (A) y la fase casiterita del óxido de estaño (C) que recubre al sustrato sobre el que se depositaron las películas; como se puede apreciar en los difractogramas y en la Tabla 3.2.2, la muestra con la mayor cristalinidad es la correspondiente a la película de  $\text{TiO}_2$  como primera y segunda capas (muestra sin impurificar), seguida de la muestra con  $\text{TiO}_2$  como primera capa y con  $\text{TiO}_2$  impurificado con aluminio trivalente a una concentración de 1.0% mol (1.0%  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$ ); asimismo, la muestra con menor cristalinidad corresponde a aquella con  $\text{TiO}_2$  impurificado con  $\text{Fe}^{3+}$  a una concentración de 0.40% mol como primera y

segunda capas. La variación de los parámetros cristalográficos se ilustra gráficamente en la Figura 3.2.4.

El análisis de los resultados con películas dobles impurificadas resulta complejo debido a la naturaleza distinta de las interacciones de cada catión individual con la red cristalina del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa.

**Tabla 3.2.2.** Resultados del análisis cristalográfico de las películas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificadas (T<sub>it</sub>= 450°C).

Tipo de capa compacta	2θ <sub>(101)</sub> (°)	FWHM (°)	D (nm)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	R
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	25.360	0.411	19.81	3.5092	3.7744	9.5301	0.6468
TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	25.399	0.499	16.32	3.5038	3.7714	9.4706	0.6503
TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	25.359	0.501	16.2532	3.5092	3.7848	9.3676	0.6598
TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	25.341	0.525	15.5097	3.5118	3.7832	9.4422	0.6543
0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	25.359	0.640	12.7232	3.5092	3.7744	9.5341	0.6465
0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	25.360	0.536	15.192	3.5092	3.7686	9.6251	0.6394

Los radios iónicos del Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup> en estructuras cristalinas son de 53.5 pm, 64.5 pm y 103.0 pm, respectivamente (63), mientras que las concentraciones utilizadas en el análisis cristalográfico son de 1.0%, 0.40% y 0.05% mol, también respectivamente. Se observa una correlación inversa entre el radio iónico y las concentración molar de las especies impurificantes, lo que responde a la necesidad de evitar distorsionar considerablemente la red cristalina y, por lo tanto, sus propiedades electrónicas.

Al considerar solamente a las películas dobles TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/0.05% Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> se puede notar la correlación entre el tamaño de los iones con el tamaño del cristal, ya que se obtuvo una menor cristalinidad con el aumento del radio iónico. Esto puede interpretarse en términos de las tensiones en la red cristalina provocadas por el acomodo de cationes cada vez más grandes, lo que a su vez puede inducir a otro tipo de defectos de red –más posiciones sin átomos o *vacancias*, por ejemplo- que limitan el tamaño de cristal de forma considerable. Además, el espacio interplanar  $d_{hkl}$  también se ve afectado por la variación del tamaño de los iones aumentando su valor cuando aumenta el radio iónico de los átomos que se encuentran en la red cristalina. A pesar del acomodo de cationes más grandes, se obtuvo el mayor grado de desorden –con el mayor parámetro de red  $a$  y el menor  $c$  de la serie- con la muestra TiO<sub>2</sub>/0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, lo que podría deberse a tensiones de red considerables causadas por la cantidad de cationes incluidos en la celda unitaria de la fase anatasa (en específico, se acomoda una cantidad significativa de cationes Fe<sup>3+</sup> en el plano

horizontal de la celda con una respectiva disminución del tamaño de la misma en la dirección perpendicular para mantener la estabilidad del arreglo atómico).

**Figura 3.2.4.** Variación de los parámetros cristalográficos de películas dobles de  $\text{TiO}_2$  impurificadas ( $T_{\text{tr}}= 450^\circ\text{C}$ ).

Como se puede observar, todas las muestras impurificadas tienen un tamaño de cristal menor que la doble capa de  $\text{TiO}_2$  pura y, por lo tanto, son menos cristalinas que ésta. Este efecto podría deberse a la dificultad de ensamblar capas individuales con cristales de dimensiones y tensiones diferentes durante el tratamiento térmico, lo que limita la capacidad de los átomos que se encuentran en las interfaz para formar enlaces químicos entre ellos. Así, cuando se logra la formación de estos enlaces se crean esfuerzos y otros defectos que se extienden por toda la red cristalina, restringiendo así el crecimiento de los cristales.

También es importante mencionar que en los difractogramas no se encontró fase cristalográfica alguna relacionada con otros compuestos de aluminio, hierro o bismuto (óxidos o fases mixtas con el titanio), por lo que cabe considerar que las concentraciones analizadas a través de esta técnica están por debajo de su límite de solubilidad en el  $\text{TiO}_2$  o,

en el caso del hierro, ya se está muy cerca del límite de solubilidad máxima tomando como soporte los parámetros de red calculados con las ecuaciones 3.2.1 a 3.2.4 y mostrados en la Figura 3.2.4. Pathak y col. (14) tampoco detectaron alguna fase diferente a la anatasa hasta una concentración de 5.0% mol de Al. Sin embargo, se observó un desplazamiento del pico principal [del plano (101)] hacia mayores ángulos de difracción con las muestras impurificadas al 2.5% y 5.0% mol, mientras que no se tuvo desplazamiento alguno con las películas impurificadas al 0.5% y 1.0% mol de Al. Por otra parte, el tamaño de cristal disminuyó con el incremento del nivel de impurificación del TiO<sub>2</sub>. Los autores mencionan que las bajas concentraciones de impurezas (de 0.5% y 1.0% mol de Al) introducen una pequeña cantidad de defectos puntuales en la red estructural del TiO<sub>2</sub>, por lo que el cambio del pico principal de difracción de la anatasa es mínimo; mayores niveles de impurezas (2.5% y 5.0% mol de Al) introducen esfuerzos en la red cristalina, lo que resulta en desplazamientos en el ángulo de difracción. No obstante, los pequeños desplazamientos se producen por la diferencia mínima de radios iónicos del Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> y Ti<sup>3+</sup>, dando origen a una ligera distorsión de la red de la anatasa.

En general, los resultados derivados del análisis de los difractogramas y de sus respectivos parámetros cristalográficos indican que los cationes trivalentes usados fueron incorporados a la red cristalina del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, lo que podría verse reflejado en la modificación de las diferentes propiedades de este óxido metálico.

En la Tabla 3.2.3 se resumen los resultados de la caracterización cristalográfica obtenidos a través de Difracción de rayos X.

**Tabla 3.2.3.** Resumen de resultados de Difracción de Rayos X.

Tipo de película de TiO <sub>2</sub>	Características	Comentarios
Doble	Aparece la fase anatasa desde 350°C a 600°C, no se detectó la fase rutilo ni alguna otra relacionada con el Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> o Bi <sup>3+</sup> (óxidos o compuestos mixtos con titanio). Las muestras <i>sin impurificación</i> con la máxima y mínima cristalinidad se obtuvieron a 550°C y 350°C, respectivamente. La muestra con dos películas <i>impurificadas</i> con Fe <sup>3+</sup> al 0.40% mol obtuvo la menor cristalinidad a 450°C.	Se observó la disminución secuencial del tamaño de cristal de las muestras impurificadas con Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> y Bi <sup>3+</sup> , cuyos radios iónicos y concentraciones disminuyen precisamente en ese orden. Esto podría deberse a las tensiones que sufre la red cristalina del TiO <sub>2</sub> al introducir cationes cada vez más grandes, lo que a su vez puede inducir a otros defectos de red (vacancias o sitios intersticiales).

### 3.2.2. Espectroscopía Raman

Se puede obtener información valiosa con el análisis de las vibraciones nucleares producidas por un haz de radiación de energía suficiente para producir cambios internos en las moléculas o compuestos iónicos a nivel de enlaces químicos, lo cual resulta de interés en el presente estudio por la posibilidad de observar cambios estructurales debidos a la introducción de los cationes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  en la red del  $\text{TiO}_2$ .

Por ello, en la Figura 3.2.5a se muestra un espectrograma Raman del pico principal de  $\text{TiO}_2$  en películas dobles puras e impurificadas con los cationes trivalentes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  a concentraciones relativamente bajas -1.0%, 0.40% y 0.05% mol, respectivamente- y altas -5.0%, 4.0% y 3.0% mol- para observar el efecto del tipo de catión así como de su cantidad en la red cristalina. Asimismo, en la Figura 3.2.5b se aprecia la variación de los desplazamientos Raman del pico principal de  $\text{TiO}_2$ .

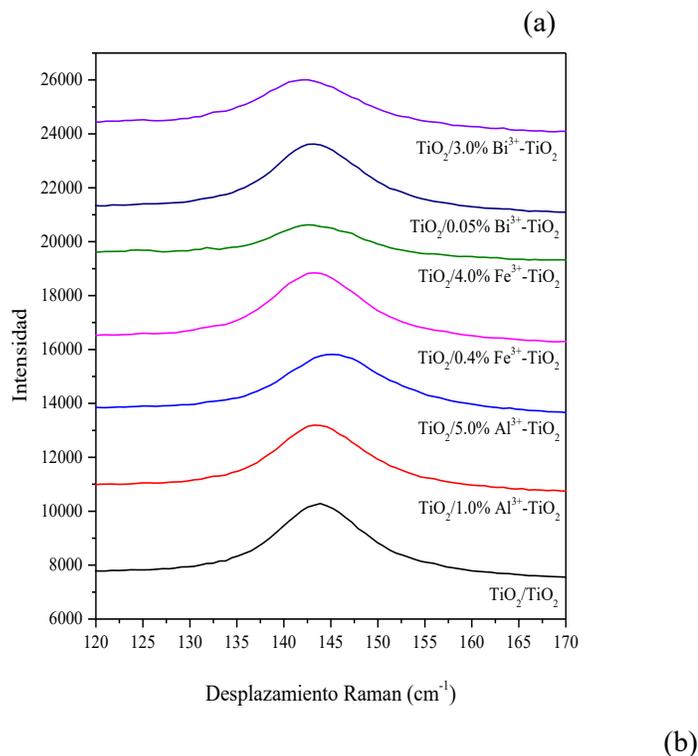
A pesar de que la unidad estructural del  $\text{TiO}_2$  es triatómica, para poder entender las interacciones atómicas involucradas en la red estructural del material se podría considerar el caso clásico de una molécula diatómica tratada como una aproximación a un oscilador armónico, la cual relaciona el número de onda de vibración de la molécula (y, por lo tanto, el desplazamiento Raman) con la constante de fuerza del enlace formado entre los átomos a través de las ecuaciones 3.2.5 y 3.2.6 (64):

$$k = \frac{4\pi^2 c^2 \mu}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \tilde{\nu}^2 \quad (3.2.5) \quad E_{vib} = hc\tilde{\nu} \quad (3.2.6)$$

Donde  $k$  es la constante de fuerza,  $c$  la velocidad de la luz,  $\mu$  es la masa reducida [igual a  $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , donde  $m_i$  es la masa de cada átomo],  $\tilde{\nu}$  el número de onda,  $n$  el número cuántico vibracional permitido e igual a 0, 1, 2, ..., etc.,  $E_{vib}$  la energía vibracional de la molécula y  $h$  la constante de Planck.

Niilisk y colaboradores reportaron la posición del desplazamiento Raman del pico principal del  $\text{TiO}_2$  en  $144 \text{ cm}^{-1}$ , el cual representa la vibración molecular del material cristalino (65). En la Figura 3.2.5a se observa que en todas las películas dobles impurificadas, este pico trasladó su posición en el eje del desplazamiento Raman respecto a la película  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ , lo que podría ser un primer indicio de cambios estructurales en la red cristalina debido a la posible incorporación de los cationes trivalentes en el arreglo tridimensional del material. En la Figura 3.2.5b se puede notar que, con excepción del pico correspondiente a la muestra  $\text{TiO}_2/5.0\% \text{ Al}^{3+}\text{-TiO}_2$ , el desplazamiento Raman de las películas impurificadas es menor al de la muestra sin impurificar, lo que da cuenta de un menor número de onda de vibración  $\tilde{\nu}$  de la unidad estructural del  $\text{TiO}_2$  y, por lo tanto, de una menor constante de fuerza  $k$  y menor energía vibracional de los enlaces involucrados en dicha unidad (véanse las ecuaciones 3.2.5 y 3.2.6).

En las muestras analizadas hay cinco iones diferentes en la red cristalina:  $\text{Ti}^{3+}$  (radio iónico de 67.0 pm),  $\text{Ti}^{4+}$  (60.5 pm),  $\text{O}^{2-}$  (140.0 pm),  $\text{Al}^{3+}$  (53.5 pm),  $\text{Fe}^{3+}$  (64.5 pm) y  $\text{Bi}^{3+}$  (103.0 pm) (63). La ausencia (o deficiencia) de aniones  $\text{O}^{2-}$  origina la presencia de cationes  $\text{Ti}^{3+}$  que producen esfuerzos mecánicos en el cristal debido a su mayor tamaño respecto a los cationes  $\text{Ti}^{4+}$ , generando a su vez inestabilidades y defectos que se extienden por toda la red cristalina.



**Figura 3.2.5.** (a) Pico principal de  $\text{TiO}_2$  en espectrogramas Raman de películas dobles impurificadas y (b) desplazamientos de los picos máximos de  $\text{TiO}_2$ .

Idealmente estos tres iones son los únicos presentes en las películas delgadas puras obtenidas a través del método utilizado, hecho que se ve confirmado por tener la mayor energía vibracional de enlace –con excepción de la muestra  $\text{TiO}_2/5.0\% \text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$ - ocasionada por la contracción de los enlaces  $\text{Ti}^{3+}\text{-O}^{2-}$  que, a su vez, causan las tensiones entre átomos a largo alcance por la presencia considerable del catión  $\text{Ti}^{3+}$ . Dichas tensiones incluyen una mayor repulsión nuclear y electrónica, no obstante los iones  $\text{O}^{2-}$  admiten un mayor acercamiento con los primeros debido a que la unidad estructural del material tiende a conservarse a la temperatura del tratamiento térmico. De esta forma, la inestabilidad mecánica de la red se debe a la desigualdad geométrica de los enlaces  $\text{Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{3+}$ , almacenando una mayor cantidad de energía que podría explicar el espectrograma Raman de la Figura 3.2.5a.

Al introducir átomos diferentes a los del cristal unitario podrían suceder varios eventos, por ejemplo, la sustitución de átomos del mismo tipo (cationes por cationes y aniones por aniones, independientemente de su tamaño), la formación de espacios sin llenar como la consecuencia -a largo alcance- de las diferencias de diámetro o radio iónico (vacancias), la intercalación de iones en espacios que interrumpen la simetría de la celda –sitios intersticiales-, entre otros (64). En la Figura 3.2.5b se aprecia que el desplazamiento Raman de los picos de las muestras  $\text{TiO}_2/1.0\% \text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/0.40\% \text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/0.05\% \text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  son *iguales* a  $143.215 \text{ cm}^{-1}$  y menores a las del pico de la muestra  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  ( $143.886 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que significa que la adición de estos cationes trivalentes en las concentraciones más pequeñas disminuyó la tensión mecánica de la red, lo que podría explicarse en términos de la *sustitución* de los cationes  $\text{Ti}^{3+}$ .

Por el menor tamaño iónico de los cationes impurificantes en los enlaces  $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  ocurre una relajación en lugar de una contracción, lo que disminuye la repulsión nuclear y electrónica entre estos iones; además, las respectivas concentraciones molares de 1.0% mol y 0.40% mol permiten que el arreglo cristalográfico de largo alcance presente menores esfuerzos mecánicos, lo que por analogía con el oscilador armónico disminuye la constante de fuerza vibracional así como la energía almacenada en el enlace y el número de onda vibracional de la unidad estructural del  $\text{TiO}_2$ , que es lo que se observa en la Figura 3.2.5.

El desplazamiento Raman máximo observado para la muestra  $\text{TiO}_2/5.0\% \text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$  indica que para esta muestra se tiene la mayor constante de fuerza y la mayor energía vibracional de la unidad estructural del  $\text{TiO}_2$ ; asimismo, se puede considerar que la red cristalina admite una mayor cantidad del catión  $\text{Al}^{3+}$  -por ser el de menor tamaño entre los cationes empleados- sin que se rompa o modifique el arreglo cristalográfico de largo alcance. No obstante, la concentración al 5.0% mol resulta en una cantidad considerable de enlaces  $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$  que rompen la simetría de la red y que podrían generar defectos estructurales al sustituir no sólo a los cationes  $\text{Ti}^{3+}$  sino incluso a los cationes  $\text{Ti}^{4+}$ , formando enlaces incompletos que desestabilizan el arreglo cristalográfico de forma considerable (64). Este conjunto de esfuerzos mecánicos podría explicar el máximo desplazamiento Raman observado para esta muestra.

De las tres especies impurificantes, el catión  $\text{Fe}^{3+}$  tiene el radio iónico más próximo al del  $\text{Ti}^{3+}$ , sin embargo, su incorporación a la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  a concentraciones altas podría

generar vacancias de  $O^{2-}$  al ocupar sitios intersticiales que rompen el arreglo tridimensional de los átomos y, por lo tanto, disminuyen la cantidad de enlaces  $Ti^{4+}-O^{2-}-Ti^{4+}$ ,  $Ti^{4+}-O^{2-}-Ti^{3+}$ ,  $Ti^{3+}-O^{2-}-Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ ,  $Ti^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  e incluso  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ .

En el caso de los enlaces  $Bi^{3+}-O^{2-}$  se esperaría una contracción aún mayor que la del enlace  $Ti^{3+}-O^{2-}$  debido al tamaño del catión  $Bi^{3+}$ , lo que daría lugar a un desplazamiento hacia mayores energías vibracionales (o un mayor número de onda). Sin embargo, la adición de este catión produce serias asimetrías en la red que resultan en una cantidad mayor de vacancias de  $O^{2-}$ , las cuales disminuyen la cantidad de enlaces y, por lo tanto, la tensión total de la red a largo alcance no es mayor que la del  $TiO_2$  puro. Esta disminución en la tensión es evidente al aumentar la concentración molar de 0.05% a 3.0%, en donde la cantidad mucho mayor de iones  $Bi^{3+}$  restringe significativamente la formación de enlaces con el  $O^{2-}$ .

De esta forma, se presenta evidencia de la incorporación de los cationes trivalentes  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Bi^{3+}$  en la celda unitaria del  $TiO_2$  en fase anatasa.

En la Tabla 3.2.4 se resumen los resultados obtenidos a través de la Espectroscopía Raman.

**Tabla 3.2.4.** Resumen de resultados de la Espectroscopía Raman.

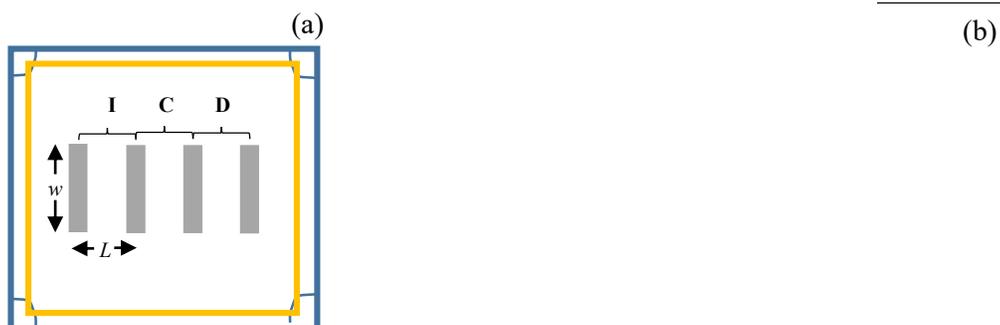
Tipo de película de $TiO_2$	Características	Comentarios
Doble	Con excepción de la muestra impurificada al 5.0% mol de $Al^{3+}$ , todas las demás tuvieron enlaces con una menor constante de fuerza (o menor energía vibracional) que la muestra sin impurificar.	La disminución en la energía vibracional podría indicar la disminución de los esfuerzos de la red por la sustitución del $Ti^{3+}$ con cationes más pequeños ( $Al^{3+}$ y $Fe^{3+}$ ) o en baja concentración ( $Bi^{3+}$ ), sin embargo una cantidad excesiva de cationes $Al^{3+}$ provocó una tensión considerable en la red o la formación de múltiples vacancias de $O^{2-}$ como en el caso del $Fe^{3+}$ y $Bi^{3+}$ a 4.0% y 3.0% mol, respectivamente.

### 3.3. Caracterización eléctrica: Conductividad por dos puntas

Antes de incorporar capas bloqueadoras de huecos en celdas solares híbridas es de primera importancia el conocer qué tan bien conducen electrones, lo cual se debe a que el transporte a través de esta capa es la etapa intermedia entre la generación y la recolección de cargas eléctricas. Se podrá conocer en particular la utilidad de cada tipo de catión ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Bi^{3+}$ ) para facilitar o retardar el transporte eléctrico a través de las películas de  $TiO_2$ , lo cual podría ampliar el uso de estos cationes hacia otras aplicaciones donde se requiera de altas conductividades (transistores, LEDs, entre otros).

Debido a la baja conductividad eléctrica intrínseca del  $\text{TiO}_2$  se han abordado distintos enfoques para mejorar sus propiedades eléctricas, siendo uno de ellos la impurificación con iones de elementos metálicos, no metálicos y metaloides (4), obteniéndose resultados variables y de tendencia poco reconocible en una amplia gama de métodos de síntesis, depósito, aplicaciones y materiales precursores. En este estudio se ha impurificado el  $\text{TiO}_2$  con tres cationes trivalentes a diversas concentraciones y se ha medido su respuesta eléctrica en películas delgadas individuales y dobles con la finalidad de encontrar las concentraciones que producen la mejor respuesta -la conductividad eléctrica más alta- así como de detectar alguna posible tendencia respecto a las concentraciones y al tipo de catión empleado.

Se midió la conductividad eléctrica de películas de  $\text{TiO}_2$  puro e impurificado a través de la técnica de dos puntas, en las cuales se aplicó una diferencia de potencial entre dos puntos diferentes de las películas para inducir un flujo de electrones que pudo ser medido con un multímetro. En la Figura 3.3.1b se muestra un ejemplo de este tipo de mediciones. Antes de realizar éstas se depositaron contactos de pintura de plata, los cuales funcionaron como los electrodos ejemplificados en la Figura 3.3.1a. Dichos contactos se dispusieron de forma tal que se realizaron tres mediciones por película en el par de contactos I (izquierdo), C (centro) y D (derecho), las cuales fueron promediadas para obtener la conductividad de cada depósito.



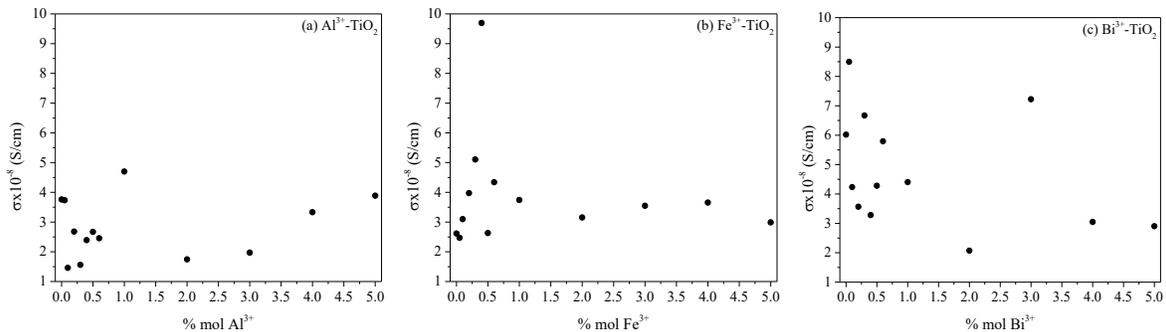
**Figura 3.3.1.** (a) Preparación de las películas de  $\text{TiO}_2$  para la medición de su conductividad eléctrica por dos puntas y (b) medición de (foto)conductividad de una película individual.

En cada medición se aplicó a la película un voltaje constante de 20 V durante 10 s en oscuridad, 10 s en iluminación y nuevamente 10 s en oscuridad, registrándose la corriente inducida así como la longitud  $w$  de los contactos y el espacio  $L$  que hay entre ellos para calcular la resistencia de cuadro  $R_c$ , la resistividad  $\rho$  (usando el espesor  $d$  de las películas) y la conductividad eléctrica  $\sigma$  mediante las ecuaciones 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3, respectivamente.

$$R_c = \frac{V w}{I L} \quad (3.3.1) \quad \rho = R_c d \quad (3.3.2) \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.3.3)$$

### 3.3.1. Películas individuales de TiO<sub>2</sub>

En la Figura 3.3.2 se muestran las gráficas de conductividad eléctrica en oscuridad de películas individuales e impurificadas de TiO<sub>2</sub> en función de la concentración molar de los cationes trivalentes Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup>; las concentraciones exploradas fueron 0.0%, 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.30%, 0.40%, 0.50%, 0.60%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% y 5.0% mol para los tres cationes.



**Figura 3.3.2.** Conductividad de películas individuales de TiO<sub>2</sub> impurificadas con (a) Al<sup>3+</sup>, (b) Fe<sup>3+</sup> y (c) Bi<sup>3+</sup> (T<sub>tt</sub>=450°C).

Puede verse que, en general, la conductividad eléctrica aumenta en función de la concentración hasta llegar a un valor máximo para luego decaer y cambiar sin tendencia reconocible, lo que podría dar indicios de una secuencia de eventos a nivel estructural en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>. Dichos eventos corresponden a 1) sustituciones de los cationes inestables Ti<sup>3+</sup> por los cationes estables Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup> hasta 2) llegar a un punto en el que la formación de enlaces entre éstos y el anión O<sup>2-</sup> elimina o neutraliza los centros de recombinación hasta la máxima cantidad posible, en la cual se obtiene la máxima conductividad eléctrica al aumentar el transporte de electrones en toda la red cristalina sin ser atrapados por el catión Ti<sup>3+</sup> que los necesita para aumentar su estabilidad. Después de haber llegado a este estado, 3) el tamaño de los cationes impurificantes empieza a jugar un papel más importante ya que el arreglo cristalográfico a largo alcance se ve afectado por las asimetrías generadas por la diferencia de radios iónicos que hay entre los cationes Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> (ya que no parece probable la eliminación total de estos últimos) y los cationes impurificantes Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup>.

La conductividad eléctrica promedio de la película individual de TiO<sub>2</sub> puro es aproximadamente igual a 3.19x10<sup>-8</sup> S/cm a 450°C, además de que en la Tabla 3.3.1 y en la Figura 3.3.2 se observa que la impurificación con los cationes empleados no produjo cambios en el orden de magnitud de esta propiedad eléctrica ya que por mucho aumentó tres veces en la muestra impurificada con un 0.40% mol de Fe<sup>3+</sup>; éste es el catión con el radio iónico más cercano al Ti<sup>3+</sup> de los tres utilizados, por lo que probablemente esta muestra representa más claramente el balance entre la sustitución catiónica y la estabilidad geométrica tridimensional del óxido metálico.

**Tabla 3.3.1.** Concentración de elementos impurificantes con la mayor conductividad en películas individuales de TiO<sub>2</sub>.

Ion impurificante	Radio atómico (pm)	Radio iónico (pm)	Concentración (% mol)	$\sigma \times 10^{-8}$ (S/cm)
Ninguno	Ti: 147	Ti <sup>3+</sup> : 67.0	-	3.19
		Ti <sup>4+</sup> : 60.5	-	
	O: 60	140.0	-	
Al <sup>3+</sup>	Al: 143	53.5	1.0	4.70
Fe <sup>3+</sup>	Fe: 126	64.5	0.40	9.69
Bi <sup>3+</sup>	Bi: 170	117.0	0.05	8.50

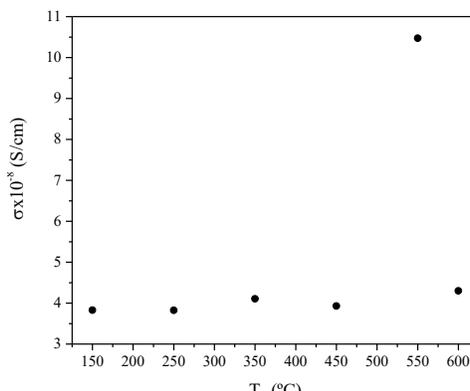
La cantidad relativamente pequeña de iones Bi<sup>3+</sup> para la cual se obtuvo la mayor conductividad de esa serie refleja la capacidad geométrica limitada de la red de TiO<sub>2</sub> para acomodar iones con tamaño considerablemente mayor que los iones Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> y O<sup>2-</sup>, al menos a través del método de síntesis empleado en el presente trabajo. No obstante, la conductividad eléctrica obtenida para la muestra al 0.05% de Bi<sup>3+</sup> es aproximadamente 2.7 veces mayor que la del TiO<sub>2</sub>, lo que también representa una mejora respecto al TiO<sub>2</sub>; a pesar del tamaño de este catión impurificante y de la consecuente contracción de los enlaces Bi<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>, las interacciones de su compleja estructura electrónica con el flujo de electrones inducido por la diferencia de potencial aplicado ha resultado en un aumento favorable de la conductividad eléctrica del TiO<sub>2</sub>.

En términos de la propiedad eléctrica bajo estudio, el transporte de electrones a través de la red impurificada al 1.0% mol de Al<sup>3+</sup> no cambió mucho respecto al TiO<sub>2</sub> puro, lo que podría indicar que dicha propiedad sigue estando condicionada por la presencia aún remanente de cationes Ti<sup>3+</sup> a pesar de que a esta concentración (1.0% mol) el grado de sustitución de estos últimos iones debería ser la mayor para la serie del Al<sup>3+</sup>. También hay que considerar los efectos electrónicos en la red cristalina a largo alcance por la presencia de los enlaces distendidos Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>, los cuales podrían aminorar o amortiguar la dinámica del flujo de electrones a través de dicha red.

#### *Conductividad eléctrica en función de la temperatura de horneado*

En similitud -y en respuesta- a sus características cristalográficas, las propiedades eléctricas del TiO<sub>2</sub> puro se ven influenciadas por su temperatura de procesamiento, por lo que en la Figura 3.3.3 se muestra la variación de la conductividad eléctrica en función de la temperatura de tratamiento térmico de las películas individuales de TiO<sub>2</sub> sin impurificar, desde 150°C hasta 600°C. Como se ilustra, esta propiedad eléctrica es máxima a una temperatura de 550°C e igual a  $10.47 \times 10^{-8}$  S/cm, aproximadamente 3.29 veces más grande que a 450°C; asimismo, a partir de la técnica de difracción de rayos X fue posible calcular el tamaño de cristal de las películas dobles de TiO<sub>2</sub> (con la ecuación de Debye-Scherrer), encontrando un tamaño máximo de 21.66 nm también a 550°C, lo que permite apreciar

claramente la correlación que hay entre la cristalinidad del material y, en este caso, la conductividad eléctrica del mismo.



**Figura 3.3.3.** Conductividad eléctrica de películas individuales de TiO<sub>2</sub> puro en función de la temperatura de horneado.

En la Tabla 3.3.2 se comparan los tamaños de cristal y las conductividades eléctricas de las películas de TiO<sub>2</sub>, obtenidas a través de la técnica de dos puntas, observándose que esta propiedad eléctrica disminuye a 450°C en lugar de aumentar como lo hace el tamaño de cristal -respecto a 350°C, lo cual podría ser una consecuencia del mayor grado de desorden calculado y mostrado en la misma Tabla 3.2.1. A pesar de ello, en ambos parámetros se llega a un máximo a 550°C y luego disminuyen a 600°C, siendo el segundo valor más grande de sus respectivas series.

**Tabla 3.3.2.** Tamaño de cristal y conductividad eléctrica de películas de TiO<sub>2</sub> puro a distintas temperaturas de tratamiento térmico.

T <sub>tt</sub> (°C)	D (nm)	$\sigma \times 10^{-8}$ (S/cm)
150	-	3.83
250	-	3.82
350	19.62	4.10
450	20.06	3.93
550	21.66	10.47
600	20.88	4.30

El hecho de que el tamaño de cristal sea relativamente grande implica que la cantidad de fronteras en toda la red cristalina es menor -en las cuales termina un cristal y empieza otro-, lo cual es altamente deseable para el transporte de electrones debido a que éstos tienen una alta probabilidad de recombinarse en las llamadas *fronteras de grano*.

La disminución de la conductividad eléctrica a 600°C, producto de una disminución del tamaño de cristal del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, indica nuevamente la tendencia de los átomos que la componen a reacomodarse y formar una fase con un distinto arreglo cristalográfico, es

decir, tienden a formar la fase llamada rutilo, la cual tiene propiedades eléctricas menores a las de la anatasa (siempre y cuando se hayan sintetizado a través del mismo procedimiento). El difractograma de la Figura 3.2.1 permite observar que no hay fase rutilo en las películas de  $\text{TiO}_2$  tratadas a  $600^\circ\text{C}$ , sin embargo, los cambios cristalográficos y eléctricos respecto a  $550^\circ\text{C}$  podrían indicar el inicio de la transformación a nivel atómico hacia la nueva fase.

### 3.3.2. Películas dobles de $\text{TiO}_2$

Tomando en cuenta las concentraciones de iones impurificantes que resultaron en la conductividad eléctrica más alta en películas individuales de  $\text{TiO}_2$  (1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , 0.40% mol de  $\text{Fe}^{3+}$  y 0.05% mol de  $\text{Bi}^{3+}$ ), se desarrollaron distintas combinaciones de películas dobles con la finalidad de encontrar las muestras con la mayor conductividad eléctrica, siendo las capas que se ilustran en la Figura 3.3.4 las que aumentaron esta propiedad de mejor forma respecto a la muestra  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (para la que  $\sigma = 2.48 \times 10^{-8}$  S/cm), cuya conductividad fue incluso menor a la de la película individual de  $\text{TiO}_2$  pura ( $3.19 \times 10^{-8}$  S/cm).

**Figura 3.3.4.** Conductividad eléctrica de películas dobles de  $\text{TiO}_2$  impurificado ( $T_{\text{tr}} = 450^\circ\text{C}$ ).

Los valores de las conductividades de las películas dobles se muestran en la Tabla 3.3.3, en la que se puede observar que, para el depósito doble  $\text{TiO}_2/0.40\%$  mol  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$ , se tiene una conductividad 20.73 veces mayor que la película doble sin impurificar; esto da cuenta de un ensamblaje óptimo entre las dos capas durante el tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$ , en el que los átomos que están en contacto directo -en la interfaz- logran formar enlaces químicos a lo largo de todo el arreglo tridimensional y ocupan espacios de la mejor forma posible para disminuir al mínimo los esfuerzos mecánicos producidos durante el ensamblaje de dos redes cuyas celdas unitarias tienen parámetros cristalográficos distintos. Asimismo, la mayor conductividad eléctrica de la película impurificada con iones  $\text{Fe}^{3+}$  permite la distribución del flujo electrónico en toda la red cristalina gracias a que también se enlaza con los aniones  $\text{O}^{2-}$  de la película inferior al sustituir a los cationes  $\text{Ti}^{3+}$  que se encuentren cerca de la interfaz, tendiendo una especie de *punte* por el cual pueden transitar los electrones de la segunda hacia la primera capa y viceversa. Nuevamente el tamaño de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  desempeña un

papel importante ya que pueden sustituir una cantidad considerable de iones inestables sin distorsionar demasiado la estructura interfacial que hay entre las dos películas, lo cual podría explicar la menor conductividad de las muestras  $\text{TiO}_2/1.0\% \text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/0.05 \text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ .

**Tabla 3.3.3.** Conductividades eléctricas de las mejores películas dobles impurificadas con cationes trivalentes.

Primera capa	Segunda capa	$\sigma \times 10^{-8}$ (S/cm)
$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	2.48
$\text{TiO}_2$	1.0% mol $\text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$	22.68
$\text{TiO}_2$	0.40% mol $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$	51.41
$\text{TiO}_2$	0.05% mol $\text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$	18.52
0.40% mol $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$	0.40% mol $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$	22.93
0.40% mol $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	16.02

En la caracterización eléctrica de las películas de  $\text{TiO}_2$  impurificado con Al reportadas por Pathak y col. (14) se observa una dependencia cuadrática de la corriente eléctrica en función del voltaje, lo que indica la presencia de zonas cargadas como vacancias de oxígeno, sitios intersticiales de Ti,  $\text{Ti}^{3+}$ , entre otros. A bajas concentraciones de Al (0.5% y 1.0% mol) se tiene un comportamiento lineal entre  $J$  y  $V$ , lo que indica la conducción a velocidad saturada (que a su vez refleja la disminución de la influencia de las zonas de carga) y un aumento sustancial de la conductividad, del orden de  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$  S/cm para 0.5% y 1.0% mol, respectivamente. A concentraciones mayores de Al, 2.5% y 5.0% mol, disminuye considerablemente la conductividad ya que llega a ser del orden de  $10^{-12}$  S/cm para ambas concentraciones (la conductividad del  $\text{TiO}_2$  fue del orden de  $10^{-11}$  S/cm). En estas altas concentraciones los iones  $\text{Al}^{3+}$  podrían actuar como centros de dispersión de carga, lo cual reduce la conductividad al sobrepasar cierta cantidad de impurificaciones. Asimismo, Wojciechowski y col. (8) sintetizaron capas compactas de  $\text{TiO}_2$  tratadas a bajas temperaturas ( $<150^\circ\text{C}$ ), lo que permite su incorporación en sustratos flexibles. En la ruta de síntesis no acuosa se utiliza  $\text{TiCl}_4$ , alcohol bencílico y una pequeña cantidad de diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio ( $\text{TiAcAc}$ ), el cual se descompone y forma el  $\text{TiO}_x$  que constituye la red que conecta a las partículas individuales de anatasa. La conductividad eléctrica de las películas así preparadas es del orden de  $10^{-4}$  S/cm; el mejor transporte de electrones ( $8.32 \times 10^{-4}$  S/cm) se obtuvo con una película tratada a  $150^\circ\text{C}$  cuya síntesis requirió 10% mol de  $\text{TiAcAc}$ , mientras que el rendimiento más bajo fue de una película sin tratamiento térmico ( $0.02 \times 10^{-4}$  S/cm).

En la Tabla 3.3.4 se resumen los resultados obtenidos a través de la conductividad por dos puntas

**Tabla 3.3.4.** Resumen de resultados de la conductividad eléctrica por dos puntas.

Tipo de película de TiO <sub>2</sub>	Características	Comentarios
Individual	Se obtuvo la máxima conductividad con las películas impurificadas con Fe <sup>3+</sup> al 0.40% (9.69x10 <sup>-8</sup> S/cm), Bi <sup>3+</sup> al 0.05% (8.50x10 <sup>-8</sup> S/cm) y Al <sup>3+</sup> al 1.0% mol (4.70x10 <sup>-8</sup> S/cm). La película individual sin impurificar tuvo una conductividad de 3.19x10 <sup>-8</sup> S/cm.	El aumento de la conductividad hasta un máximo refleja la sustitución de especies Ti <sup>3+</sup> por los cationes Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> y Bi <sup>3+</sup> hasta una tener una concentración de equilibrio, más allá de la cual las distorsiones de la red causadas por la diferencia de radios iónicos empiezan a jugar un papel más importante en el transporte eléctrico. La mayor conductividad observada podría resultar del ensamblaje óptimo de dos películas impulsado por la presencia de cationes Fe <sup>3+</sup> localizados en la interfaz.
Doble	La película con la mayor conductividad eléctrica fue la combinación de una capa sin impurificar y una impurificada al 0.40% de Fe <sup>3+</sup> (51.41x10 <sup>-8</sup> S/cm), 20.73 veces más grande que la capa doble sin impurificar (de 2.48x10 <sup>-8</sup> S/cm).	

### 3.4. Caracterización óptica

#### 3.4.1. Espectroscopía de rango ultravioleta-visible (UV-Vis)

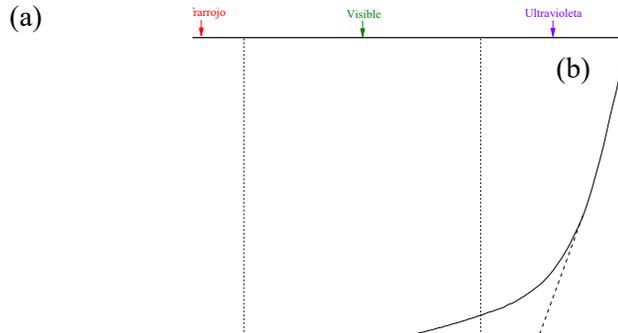
La propiedad básica que define a cualquier material semiconductor es el ancho de banda energética o band gap, mismo que puede determinarse a través de la Espectroscopía de rango Ultravioleta-Visible. Además, las variaciones de esta propiedad en función de los diferentes cationes impurificantes pueden dar una idea de las modificaciones electrónicas que ocurren en su interior, es decir, si se introducen estados cerca de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> o más alejados de ésta, lo cual tendrá consecuencias en la transferencia y transporte de cargas.

##### 3.4.1.1. Películas individuales de TiO<sub>2</sub>

En aplicaciones que requieren la interacción con luz o radiación de cualquier tipo es esencial llevar a cabo estudios que permitan conocer hasta qué grado las películas individuales y dobles de TiO<sub>2</sub> absorben, reflejan y transmiten dicha radiación.

En la Figura 3.4.1a se muestra un espectrofotograma de transmitancia (T) y reflectancia (R) de una película individual de TiO<sub>2</sub> sin impurificar, en la cual ha incidido radiación de longitud de onda comprendida entre los 250 nm (zona ultravioleta) hasta 2500 nm (infrarrojo), pasando por la zona visible (380 nm-780 nm) del espectro electromagnético. Puede observarse que la transmitancia es relativamente alta -entre 90% y 100%- desde los 2500 nm hasta los 800 nm, y decae de forma importante desde los 750 nm hacia longitudes de onda

menores. Este comportamiento indica que el TiO<sub>2</sub> sólo absorbe radiación de alta energía, lo que da cuenta de que, como material semiconductor, tiene un ancho de banda energética (o band gap) amplio a comparación de otros materiales con propiedades semiconductoras (CdS, CdTe, entre otros). La reflectancia de dicha película muestra un comportamiento aproximadamente opuesto al de la transmitancia ya que empieza a aumentar desde los 1000 nm hasta alcanzar un máximo a los 320 nm (de 50%) y vuelve a decaer hacia longitudes de onda menores.



**Figura 3.4.1.** (a) Espectrofotograma de transmitancia y reflectancia de una película individual de TiO<sub>2</sub> tratada a 450°C y (b) su correspondiente curva de absorbancia para determinar el ancho de banda energética (band gap).

En la Figura 3.4.1b puede verse el cambio de la absorbancia de la película individual en función del ancho de banda, parámetros que se pueden calcular con las ecuaciones 3.4.1 y 3.4.2, respectivamente:

$$Abs = -\log_{10}(T) \quad (3.4.1) \quad E = h\nu = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (3.4.2)$$

Se observa que puede determinarse el ancho de banda  $E_g$  al extrapolar la parte lineal de la absorbancia que se encuentra en los valores más altos de energía fotónica hasta su intersección con el eje de este último parámetro, tal como se muestra en la gráfica. Por ejemplo, se aprecia que el ancho de banda a 450°C es de 3.56 eV, diferente a los distintos valores reportados para el TiO<sub>2</sub> (cercano a los 3.20 eV).

Los esquemas de la Figura 3.4.1 permiten entender por qué a simple vista las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> son aproximadamente transparentes, incluso con tonalidad ligeramente azul si se les observa desde una posición y ángulo adecuados: el sistema ocular de los seres humanos sólo percibe la zona visible del espectro electromagnético, y es en esta zona en la que el TiO<sub>2</sub> refleja hasta 40% de la radiación que se encuentra en el rango de los 380 nm-780 nm, con lo que se puede percibir un ligero color en las condiciones adecuadas.

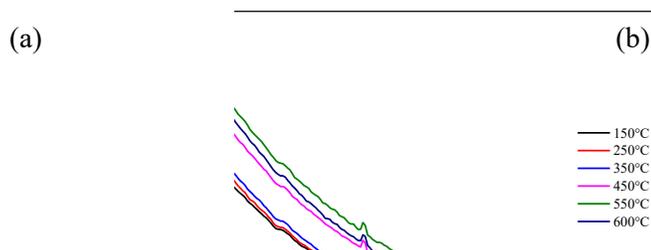
*Efecto del tratamiento térmico en películas individuales de TiO<sub>2</sub>*

A través del procedimiento indicado en la sección 3.4.1.1 se determinó el ancho de banda de películas individuales a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, mostrándose los resultados en la Tabla 3.4.1; se obtiene un mínimo de 3.33 eV a 150°C y un máximo de 3.56 eV a 450°C, lo cual responde a las diferencias en cristalinidad y a otros factores tales como la calidad de las películas depositadas en sustratos de vidrio, ya que según el análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido, hay zonas del sustrato donde no hay material depositado para este tipo de material de soporte -no para el vidrio recubierto con FTO-, lo cual podría explicar la falta de tendencia en el ancho de banda de las películas individuales de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.4.1.** Ancho de banda energética de películas individuales de TiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de horneado.

<b>T<sub>tt</sub> (°C)</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>
150	3.33
250	3.47
350	3.45
450	3.56
550	3.44
600	3.45

Para observar más claramente las diferencias que podrían existir a distintas temperaturas en términos de propiedades ópticas, en la Figura 3.4.2 se ilustran espectrogramas acotados de absorbancia en función de la longitud de onda en las zonas ultravioleta y visible del espectro electromagnético.



**Figura 3.4.2.** Espectrofotogramas de películas individuales de TiO<sub>2</sub> tratadas a diferentes temperaturas en los rangos (a) ultravioleta y (b) visible.

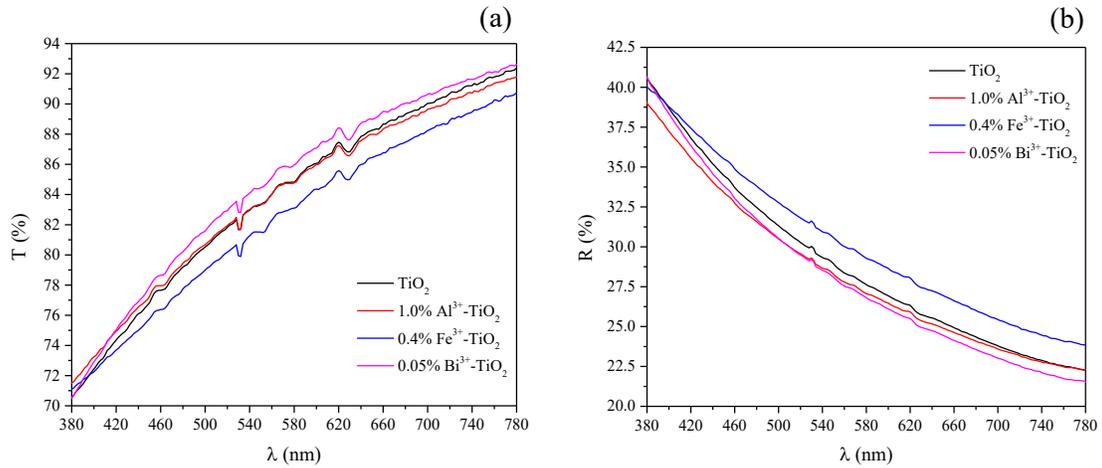
En la zona ultravioleta (290 nm-380 nm), Figura 3.4.2a, se observa que la muestra con la menor absorbancia es aquella tratada térmicamente a 150°C, lo cual podría ser otro indicio que permite confirmar su menor -o nula- cristalinidad; en la mayor parte del rango, la muestra con la mayor absorbancia es la de 600°C. Sin embargo, a partir de los 355 nm la película con la mayor absorbancia es la tratada a 550°C, lo que demuestra el mayor orden cristalográfico del TiO<sub>2</sub> a estas temperaturas (observado también en el tamaño de cristal, Tabla 3.2.1).

Por otra parte, en toda la zona visible se tiene una clara diferenciación de absorbancia, la cual aumenta secuencialmente en 150°C, 250°C, 350°C, 450°C, 600°C y 550°C, que es el mismo orden en el que aumenta la cristalinidad de las películas delgadas según los resultados de difracción de rayos X (véase la Tabla 3.2.1 y/o la Figura 3.2.2). Esta coincidencia resulta interesante ya que las observaciones y análisis realizados mediante esta última técnica permite validar a la espectroscopía de rango ultravioleta-visible (UV-Vis) como una herramienta útil de primer diagnóstico respecto al grado de cristalinidad de las películas individuales de TiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante el método bajo estudio. En la zona visible es notable la presencia de una franja que divide a las tres primeras temperaturas de las últimas tres, lo que podría indicar que la cristalinidad del material evoluciona de manera crítica entre los 350°C y 450°C -consolidando la estabilidad de la fase anatasa- para luego alcanzar un máximo a los 550°C y finalmente disminuir a partir de los 600°C, en donde la tendencia de la red cristalina se orienta hacia la formación de la fase rutilo.

#### *Efecto de la impurificación con los cationes trivalentes Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup>*

En la Figura 3.4.3 se grafican la transmitancia y reflectancia acotadas en la región visible de los espectrogramas de las películas individuales de TiO<sub>2</sub> impurificadas al 1.0% mol de Al<sup>3+</sup>, 0.40% mol de Fe<sup>3+</sup> y 0.05% mol de Bi<sup>3+</sup>, en donde se puede apreciar que las propiedades ópticas del TiO<sub>2</sub> sufrieron cambios ligeros por la impurificación a concentraciones relativamente pequeñas de estos cationes trivalentes. Además, Las diferencias ópticas de las películas individuales se resumen en la Tabla 3.4.2, en la que puede verse que, a pesar de que sí hay ligeros cambios debidos a las impurificaciones, en general son pequeños y sin tendencia reconocible.

Para ciertas aplicaciones (en celdas solares invertidas, por ejemplo) lo más deseable es que las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> dejen pasar la mayor parte de la radiación -tengan mayor transmitancia- y que la reflejen en la menor cantidad posible, por lo que en este caso la película individual impurificada al 0.05% mol de Bi<sup>3+</sup> cumple de mejor forma esta función en la zona visible, la cual abarca un rango más amplio de longitudes de onda que la zona ultravioleta.



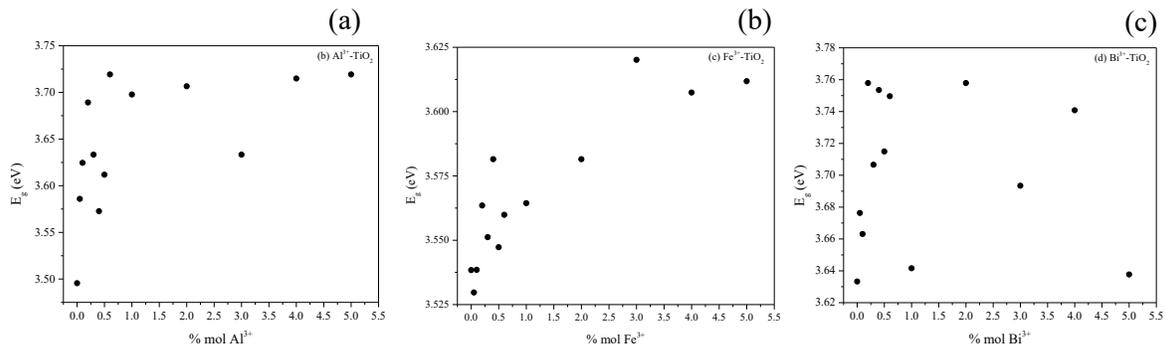
**Figura 3.4.3.** Espectrofotogramas reducidos en la zona visible del espectro de radiación electromagnética de (a) transmitancia y (b) reflectancia (películas individuales de TiO<sub>2</sub> impurificado).

**Tabla 3.4.2.** Efectos causados por la impurificación en las propiedades ópticas de las películas individuales tratadas a 450°C.

Propiedad óptica	Zona del espectro electromagnético	
	Ultravioleta	Visible
<b>Transmitancia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desde 290 nm hasta 320 nm transmite más el TiO<sub>2</sub> puro, de 320 nm hasta 375 nm la de 0.40% de Fe<sup>3+</sup> y de 375 nm hasta 380 nm la de 1.0% de Al<sup>3+</sup></li> <li>- La muestra al 0.05% de Bi<sup>3+</sup> es la que transmite menos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desde 380 nm hasta 420 nm transmite más de la 1.0% Al<sup>3+</sup> y la de 0.05% de Bi<sup>3+</sup> desde 420 nm hasta 780 nm</li> <li>-La muestra al 0.40% de Fe<sup>3+</sup> es la que transmite menos desde 400 nm hasta 780 nm</li> </ul>
<b>Reflectancia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La muestra al 0.05% de Bi<sup>3+</sup> es la que refleja más en toda la zona</li> <li>- Desde 290 nm hasta 360 nm refleja menos la muestra al 0.40% de Fe<sup>3+</sup> y de 360 nm a 380 nm la de 1.0% Al<sup>3+</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desde 400 nm hasta 780 nm refleja más la muestra al 0.40% de Fe<sup>3+</sup></li> <li>- Desde 380 nm hasta 480 nm refleja menos la muestra al 1.0% Al<sup>3+</sup> y de 480 nm hasta 780 nm la de 0.05% de Bi<sup>3+</sup></li> </ul>

En la Figura 3.4.4 se ejemplifica la variación del ancho de banda energética respecto a la concentración molar de los cationes Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup>, en la que se observa que, en general, el band gap aumentó con la concentración, sin embargo no hubo tendencia reconocible para el Bi<sup>3+</sup>. En el primer caso, la incorporación de los cationes de tamaño no tan diferente a los de la red

de la fase anatasa provoca que sus estructuras electrónicas interaccionen en mayor medida conforme aumenta su cantidad en el arreglo cristalográfico, introduciendo cada vez más estados electrónicos que tienden a aumentar el nivel de la banda de conducción y otros estados que se encuentran a energías ligeramente menores a ésta, lo que podría explicar el aumento en el ancho de banda energética. El caso del ion  $\text{Bi}^{3+}$  muestra que ocurren procesos no predecibles en la estructura electrónica el óxido metálico, producto nuevamente de su tamaño, pero, quizás principalmente, de su compleja estructura electrónica. Además, en la Tabla 3.4.3 se observa que el band gap de las películas impurificadas a las concentraciones bajo estudio aumentó respecto al  $\text{TiO}_2$ , lo que se conoce como un *desplazamiento hacia el azul* de dicha propiedad óptica y electrónica.



**Figura 3.4.4.** Band gap de películas individuales de  $\text{TiO}_2$  impurificadas con distintas concentraciones de (a)  $\text{Al}^{3+}$ , (b)  $\text{Fe}^{3+}$  y (c)  $\text{Bi}^{3+}$ .

**Tabla 3.4.3.** Ancho de banda energética de películas individuales de  $\text{TiO}_2$  impurificadas.

Película individual	Concentración (% mol)	$E_g$ (eV)
$\text{TiO}_2$ puro	-	3.54
$\text{Al}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$	1.0	3.70
$\text{Fe}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$	0.40	3.58
$\text{Bi}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$	0.05	3.68

En general, la incorporación en la red cristalina de los cationes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  aumentó más la capacidad del  $\text{TiO}_2$  de absorber longitudes de onda de mayor energía, lo que beneficia al mismo óxido debido a los procesos degradantes que sufre bajo luz ultravioleta (14), además de posibles aplicaciones en recubrimientos protectores contra este tipo de radiación.

La similitud entre el ancho de banda de la muestra impurificada con  $\text{Fe}^{3+}$  y el del  $\text{TiO}_2$  sin impurificar podría ser otra evidencia del efecto de incorporar en la red cristalina un átomo similar a los cationes nativos  $-\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$  que se encuentran en ella; las estructuras electrónicas de ambos compuestos son similares ya que las configuraciones electrónicas del titanio y del hierro son también similares por tener los electrones de valencia ubicados en el

orbital 3d. Asimismo, se tienen diferencias notables de band gap con los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  respecto al  $\text{TiO}_2$  puro debido a las diferencias en configuraciones electrónicas entre éstos y los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$ , como se muestra en la Tabla 3.4.4.

**Tabla 3.4.4.** Configuración electrónica simplificada de las especies químicas en el  $\text{TiO}_2$  e impurificantes.

Especie química	Configuración electrónica simplificada
Ti	[Ar] $4s^2 3d^2$
$\text{Ti}^{4+}$	[Ar] $4s^0 3d^0$
$\text{Ti}^{3+}$	[Ar] $4s^1 3d^0$
Al	[Ne] $3s^2 3p^1$
$\text{Al}^{3+}$	[Ne] $3s^0 3p^0$
Fe	[Ar] $4s^2 3d^6$
$\text{Fe}^{3+}$	[Ar] $4s^2 3d^3$
Bi	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
$\text{Bi}^{3+}$	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^0$
O	[He] $2s^2 2p^4$
$\text{O}^{2-}$	[He] $2s^2 2p^2$

#### 3.4.1.2. Películas dobles de $\text{TiO}_2$

En las Figuras 3.4.5a y 3.4.5b se ilustran los espectrofotogramas de la película doble de  $\text{TiO}_2$  puro como primera capa y la película impurificada al 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , la cual es representativa de los cationes trivalentes utilizados en la segunda capa. A pesar de que no se observa una diferencia evidente entre las dos curvas, sí se observa una diferencia notable respecto a los espectrofotogramas de las películas individuales de la Figura 3.4.3: las películas dobles de  $\text{TiO}_2$  son ópticamente homogéneas, lo cual explica principalmente la disminución consistente de la transmitancia desde 2500 nm, su llegada a un mínimo -de 75%- a aproximadamente 550 nm, luego un ascenso rápido cercano al 100% de transmitancia a 375 nm y posteriormente un descenso rápido hasta 250 nm. Por otro lado, la reflectancia cambia de forma similar a la observada en películas individuales, sin embargo en este caso aparece una zona en la que varía muy poco entre 500 nm y 875 nm, formando una especie de meseta en la gráfica. Al incorporar el catión  $\text{Al}^{3+}$  en la red cristalina de la anatasa, Pathak y col. (14) apreciaron un desplazamiento hacia mayores valores de band gap para todos los niveles de impurezas de Al, indicando el acercamiento del nivel de Fermi del semiconductor hacia la banda de conducción. Ellos descartaron el aumento del band gap por efectos de confinamiento cuántico debido al tamaño de los cristales de  $\text{TiO}_2$  con y sin impurificación -ya que fueron mayores a 10 nm-.

De forma similar al caso de las películas individuales, no es evidente cambio alguno por la impurificación a concentraciones relativamente bajas de cationes trivalentes; en la Tabla

3.4.5 se resumen las observaciones más importantes respecto a la impurificación de películas dobles (en la zona visible del espectro electromagnético).

(a)

(b)

(c)

(d)

**Figura 3.4.5.** (a) y (b) Espectrofotogramas completos de transmitancia y reflectancia de películas dobles de  $\text{TiO}_2$  sin y con impurificación al 1.0% de  $\text{Al}^{3+}$  (c) y (d) transmitancia y reflectancia de películas dobles en la zona visible del espectro electromagnético.

Los efectos de la impurificación en la transmitancia y reflectancia de las películas dobles no son evidentes. Sin embargo hay que tomar en cuenta el ensamblaje de las dos capas a  $450^\circ\text{C}$  ya que la formación de enlaces en la interfaz puede influir en las características ópticas -y electrónicas- de la doble capa. Las mediciones de transmitancia y reflectancia se realizaron de forma que la radiación incidiera sobre la segunda película, observándose la presencia de efectos similares sólo en algunos casos. Por ejemplo, la transmitancia en la zona visible para una sola capa es máxima en ciertos intervalos para las películas impurificadas al 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$  y 0.05% de  $\text{Bi}^{3+}$ , mientras que dicha propiedad es máxima en otros intervalos para las muestras cuya segunda capa -sobre la que incide la radiación- tiene  $\text{TiO}_2$ , 0.40% mol de  $\text{Fe}^{3+}$  y 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , por lo que sólo hay coincidencia en este último caso. Además, se

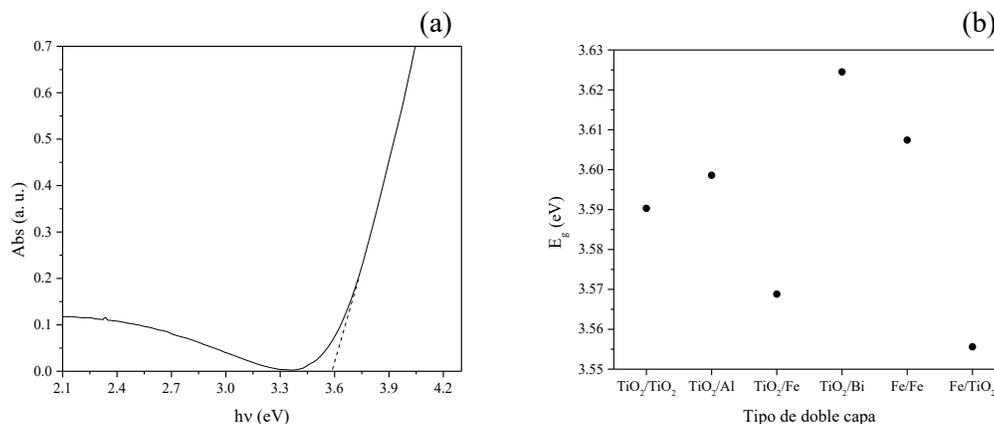
tiene que tomar en cuenta el análisis por microscopía electrónica de barrido, en el que se apreció que la segunda capa impurificada tenía una distribución heterogénea sobre la primera (Figura 3.1.7), por lo que es probable que, en este caso, se estén observando interferencias de respuestas ópticas correspondientes a ambas capas, lo que dificulta el análisis de la capa doble en conjunto.

**Tabla 3.4.5.** Efectos causados por la impurificación en las propiedades ópticas de las películas dobles tratadas a 450°C (zona visible).

Transmitancia	Reflectancia
- Desde 380 nm hasta 410 nm transmite más la muestra TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> , de 410 nm hasta 490 nm la TiO <sub>2</sub> /0.40% Fe <sup>3+</sup> y de 490 a 780 la TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup>	- La muestra TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> es la que refleja más en toda la zona
- Desde 380 nm hasta 655 nm transmite menos la muestra TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> y la de TiO <sub>2</sub> /0.40% de Fe <sup>3+</sup> desde 655 nm hasta 780 nm	- La muestra TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> es la que refleja menos desde 380 nm a 400 nm y de 540 nm a 780 nm; la muestra TiO <sub>2</sub> /0.40% Fe <sup>3+</sup> refleja menos de 400 nm a 540 nm

En la Figura 3.4.6a se muestra el espectro de absorbancia de la película doble TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en un rango acotado de energías, ejemplificando la obtención del ancho de banda de esta película en la intersección de la línea recta extrapolada de la sección lineal de la curva de absorbancia con el eje de energía fotónica, obteniendo un band gap de 3.59 eV. El pequeño aumento del ancho de banda con el depósito de una segunda película sin impurificación (el band gap de la película individual es de 3.54 eV) causa una ligera disminución de la densidad intrínseca de electrones en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, lo que da soporte a la menor conductividad eléctrica registrada para la película doble (2.4750x10<sup>-8</sup> S/cm) que para la individual (3.1875x10<sup>-8</sup> S/cm).

En la Figura 3.4.6b se grafica el ancho de banda energética en función del tipo de doble capa, en donde no es posible determinar una tendencia reconocible; en este caso se tiene un máximo de 3.63 eV (véase la Tabla 3.4.6) para la película TiO<sub>2</sub>/0.05% mol de Bi<sup>3+</sup>, lo cual es el resultado de los estados electrónicos introducidos debajo del nivel energético de la banda de conducción y que, a su vez, provocaron el desplazamiento de ésta hacia valores de mayor energía. Dichos estados electrónicos probablemente surgieron por la interacción de la estructura electrónica del catión Bi<sup>3+</sup> con la correspondiente a los iones presentes en el TiO<sub>2</sub>, tomando en cuenta la posibilidad de la sustitución del catión Ti<sup>3+</sup> por el voluminoso Bi<sup>3+</sup> en la cercanía de la interfaz existente entre ambas capas.



**Figura 3.4.6.** (a) Espectrofotograma de absorbancia reducida para determinación del ancho de banda energética (band gap) de la película doble TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (3.590 eV) y (b) valores determinados para distintas películas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificadas.

**Tabla 3.4.6.** Ancho de banda energética de películas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificadas.

Película doble	$E_g$ (eV)
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.59
TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.60
TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.57
TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.63
0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.61
0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.56

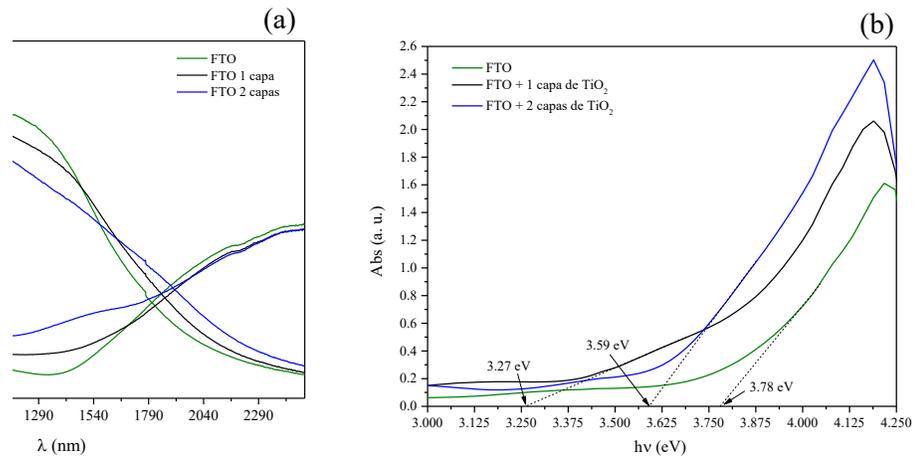
Con fines comparativos, en la Tabla 3.4.7 se muestran algunos valores de band gap de películas de TiO<sub>2</sub> (impurificado) aplicadas en celdas solares de perovskita.

**Tabla 3.4.7.** Band gap de capas compactas de TiO<sub>2</sub> impurificadas (reportadas).

Ion	Referencia	Características de la impurificación	Band gap (eV)
Mg <sup>2+</sup>	Manseki y col. (66)	Sin impurificación	3.29
		Relación molar Mg/Ti de 0.05	3.38
Mg <sup>2+</sup>	Wang y col (61)	Sin impurificación	3.33
		Relación molar Mg/Ti de 0.05	3.36
		Relación molar Mg/Ti de 0.10	3.44
Nb <sup>5+</sup>	Kim y col. (59)	Sin impurificación	3.23
		Porcentaje Nb/Ti de 0.5%	3.26
		Porcentaje Nb/Ti de 1.0%	3.25
		Porcentaje Nb/Ti de 5.0%	3.17

*Efecto de cambio de sustrato: depósitos en FTO*

En el análisis mediante microscopía óptica se observó que el depósito de películas delgadas en vidrio recubierto con óxido de estaño impurificado con flúor (FTO) es mejor que en vidrio, dado que se reduce considerablemente la densidad de huecos y otros defectos; afortunadamente, en aplicaciones electrónicas se usan principalmente sustratos con FTO o ITO, lo que asegura depósitos de  $\text{TiO}_2$  con mejor desempeño electrónico que en vidrio. También es importante conocer el desempeño óptico de las películas bajo estudio en FTO, por lo que en la Figura 3.4.7a se muestra el espectrofotograma de una película individual y doble de  $\text{TiO}_2$  sin impurificar y tratada térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ . Se observa que el FTO, por sí solo, transmite y refleja cerca de 90% y 15% de la radiación de la zona visible, mientras que las pérdidas son considerables con una doble capa de  $\text{TiO}_2$  al transmitir y reflejar cerca de 77% y 30% del mismo tipo de radiación, lo que lo hace un factor más a considerar en el desempeño de dispositivos de conversión de energía solar.



**Figura 3.4.7.** (a) Espectrofotograma de depósitos individuales y dobles de  $\text{TiO}_2$  puro sobre FTO y (b) determinación del band gap del  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 3.4.7b se ilustra la variación de la absorbancia de las películas de  $\text{TiO}_2$  sobre el FTO, en donde se señala el band gap de ambos materiales. En el caso del FTO se encuentra un ancho de banda de 3.78 eV, mientras que para una película individual se tiene 3.27 eV y para la película doble de 3.59 eV. Para la película individual de  $\text{TiO}_2$  se obtiene un band gap cercano al reportado para el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, 3.20 eV, por lo que se puede validar esta medición -en lugar de las realizadas en muestras depositadas sobre vidrio- como una posible alternativa para conocer el band gap del  $\text{TiO}_2$  en películas delgadas de espesor cercano a los 30 nm, tomando en cuenta el espesor del óxido de estaño impurificado con flúor (de entre 150 nm a 200 nm) para no confundir las características de ambos materiales que pueden ser detectadas por el instrumento de medición y observadas en la Figura 3.4.7b. Es notable el cambio de la absorbancia de los depósitos individual y doble con la energía fotónica: de 3.00 a 3.73 eV absorbe *más* la película individual, mientras que la película doble absorbe más de 3.73 eV hasta 4.25 eV. Son estas regiones las que definen la zona lineal de la absorción que

se extrapola hasta eje de las abscisas para encontrar el band gap. Asimismo, es notable observar el desplazamiento de la curva de absorción del FTO provocado por el depósito de tan sólo una película delgada, dando como resultado otras curvas bien diferenciadas en la mayor parte del espectro mostrado en la Figura 3.4.7. Por otra parte, la ligera similitud del band gap de la película individual del  $\text{TiO}_2$  y los valores reportados puede explicarse por un mayor recubrimiento de material sobre el FTO, con lo cual se evita la interferencia proveniente de éste y del vidrio empleado como sustrato. Dicho recubrimiento se diferencia de los sustratos sin película de FTO en que éste tiene mayor rugosidad y mejor afinidad al contacto con el  $\text{TiO}_2$ , lo que causa a su vez una mayor adherencia que se refleja en una mejor distribución superficial al cubrir los espacios vacíos observados en sustratos de vidrio. En la Tabla 3.4.8 se resumen los resultados obtenidos a través de la Espectrofotometría de rango ultravioleta-visible.

**Tabla 3.4.8.** Resumen de resultados de la Espectrofotometría de rango ultravioleta-visible (Uv-Vis).

Tipo de película de $\text{TiO}_2$	Características	Comentarios
Individual	La transmitancia de películas sin impurificación varía desde aprox. 70% hasta 93% y refleja desde 40% hasta el 20% de la radiación en la zona visible. La absorbancia es máxima a 550°C y mínima a 150°C en la misma zona. Los cambios por efecto de la impurificación son pequeños.	Los altos valores de band gap medidos pueden ser una consecuencia de los orificios que hay en las capas compactas al combinar las respuestas ópticas del $\text{TiO}_2$ y del vidrio, sin embargo, los cambios respecto a la muestra sin impurificar podrían reflejar la introducción de estados electrónicos cerca de la banda de conducción del $\text{TiO}_2$ y/o la neutralización de estados profundos localizados adentro de la banda prohibida.
Doble	La transmitancia disminuye y la reflectancia aumenta respecto a las películas individuales. El ancho de banda es mayor que 3.50 eV, en contraste con el valor comúnmente reportado para películas de mayor espesor (3.20 eV).	

### 3.4.2. Espectrometría de Fotoluminiscencia

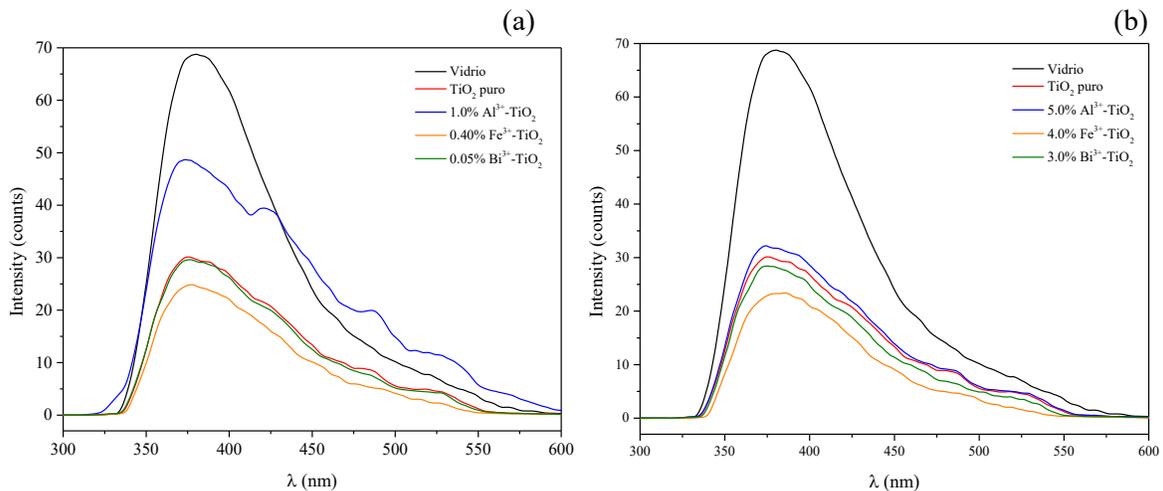
A través de esta técnica de caracterización es posible conocer los efectos electrónicos causados por la impurificación del  $\text{TiO}_2$ , la cual interviene directamente en los cambios del band gap del material. La ubicación precisa de las trampas energéticas superficiales y profundas es de utilidad para explicar la captura, liberación y recombinación de electrones en relación con la introducción de átomos foráneos en la red cristalina del óxido, dando así

una herramienta adicional para la comprensión de los procesos involucrados con la generación de corriente eléctrica por medio de celdas solares.

### 3.4.2.1. Películas individuales de $\text{TiO}_2$

La espectrometría de fotoluminiscencia es una técnica útil que permite entender distintos fenómenos ópticos como el resultado de cambios electrónicos en materiales nanoparticulados y en película delgada, por lo que su uso y comprensión provee información valiosa que puede usarse, entre otras cosas, para conocer y entender los procesos energéticos que ocurren en la estructura cristalina de dichos materiales. En la Figura 3.4.8 se muestran espectrogramas de fotoluminiscencia de películas individuales impurificadas a concentraciones bajas y altas de los cationes bajo estudio.

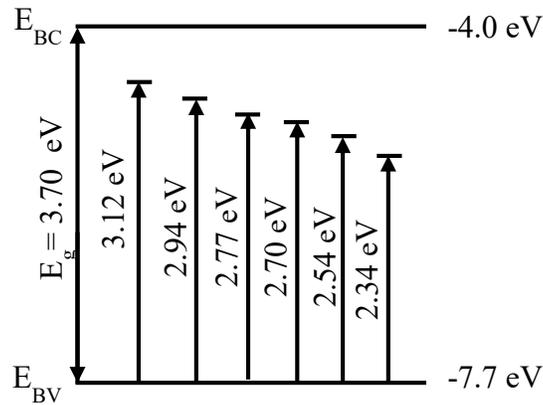
En el caso del depósito de películas delgadas es importante evitar utilizar sustratos compuestos de sustancias que tengan respuesta óptica a la radiación utilizada en esta técnica, ya que su señal interfiere con la respuesta intrínseca del material bajo estudio; como se aprecia en la Figura 3.4.8, la señal del vidrio utilizado sin depósito alguno -pico máximo en 380 nm- interfiere con la del  $\text{TiO}_2$  con y sin impurificación, por lo que no es posible realizar un análisis detallado de los fenómenos que ocurren en el material de interés. De hecho, uno de los valores comúnmente reportados del ancho de banda energética del  $\text{TiO}_2$  (3.20 eV, correspondiente a una longitud de onda de 387.50 nm) es muy cercano a la posición de la señal emitida por el vidrio, lo que dificulta aún más el análisis de la estructura electrónica en la cercanía del nivel de la banda de conducción y, por lo tanto, reduciendo la posibilidad de ver el efecto de la impurificación en los estados electrónicos y otros cambios relacionados.



**Figura 3.4.8.** Espectrogramas de fotoluminiscencia de películas individuales de  $\text{TiO}_2$  impurificado al (a) 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , 0.40% de  $\text{Fe}^{3+}$  y 0.05% de  $\text{Bi}^{3+}$  y (b) 5.0% de  $\text{Al}^{3+}$ , 4.0% de  $\text{Fe}^{3+}$  y 3.0% de  $\text{Bi}^{3+}$ .

No obstante, cabe mencionar la disminución de la señal del vidrio (particularmente para la impurificación al 0.40% de  $\text{Fe}^{3+}$ ) y los cambios en la intensidad relativa de su curva (principalmente para la muestra al 1.0% de  $\text{Al}^{3+}$ ) al depositar una película delgada de  $\text{TiO}_2$  (de 31 nm de espesor) tratada a  $450^\circ\text{C}$ ; una posible solución al problema del depósito en vidrio es aplicar películas más gruesas de  $\text{TiO}_2$  o en otro tipo de sustratos -silicio, por ejemplo- y encontrar las condiciones óptimas de análisis para éstos. Los cambios en la geometría de la curva que se ven como picos adicionales al pico mayor debido a la respuesta del vidrio podrían dar algo de información respecto a la estructura electrónica de la muestra impurificada al 1.0% de  $\text{Al}^{3+}$ .

Los picos -u *hombros*- adicionales se encuentran en las siguientes posiciones del espectrograma: 398 nm, 421.5 nm, 448.5 nm, 459.5 nm, 487.5 nm y 530 nm, lo que indicaría transiciones energéticas adentro de la banda de energía prohibida del  $\text{TiO}_2$  a los 3.12 eV, 2.94 eV, 2.77 eV, 2.70 eV, 2.54 eV y 2.34 eV, respectivamente, como se muestra en la Figura 3.4.9. Obsérvese que se ha incorporado el valor de band gap para la muestra impurificada al 1.0% de  $\text{Al}^{3+}$  obtenido a través de espectrofotometría en el rango ultravioleta-visible (3.70 eV), además del valor reportado de nivel energético de la banda de conducción respecto al vacío (-4.0 eV).



**Figura 3.4.9.** Estructura electrónica de la muestra individual impurificada al 1.0%  $\text{Al}^{3+}$ .

La presencia de múltiples estados energéticos adentro de la banda prohibida da cuenta de la cantidad de defectos generados durante el procesamiento del material -deficiencia de oxígeno, vacancia de iones  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , sustituciones intersticiales, entre otros- que podrían actuar como sitios de recombinación de los electrones excitados en la banda de valencia por absorción de energía luminosa. Las impurezas que forman enlaces  $\text{X}^{3+}-\text{O}^{2-}$  ( $\text{X}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ ) en la red cristalina modifican su arreglo espacial tridimensional debido a la diferencia de tamaños con los iones sustituidos, lo cual a su vez crea inestabilidad en el orden de largo alcance que modifica la energía reticular total distribuyéndose en distintos niveles puntuales adentro de la banda de energía prohibida en lugar de corresponder a transiciones banda-banda.

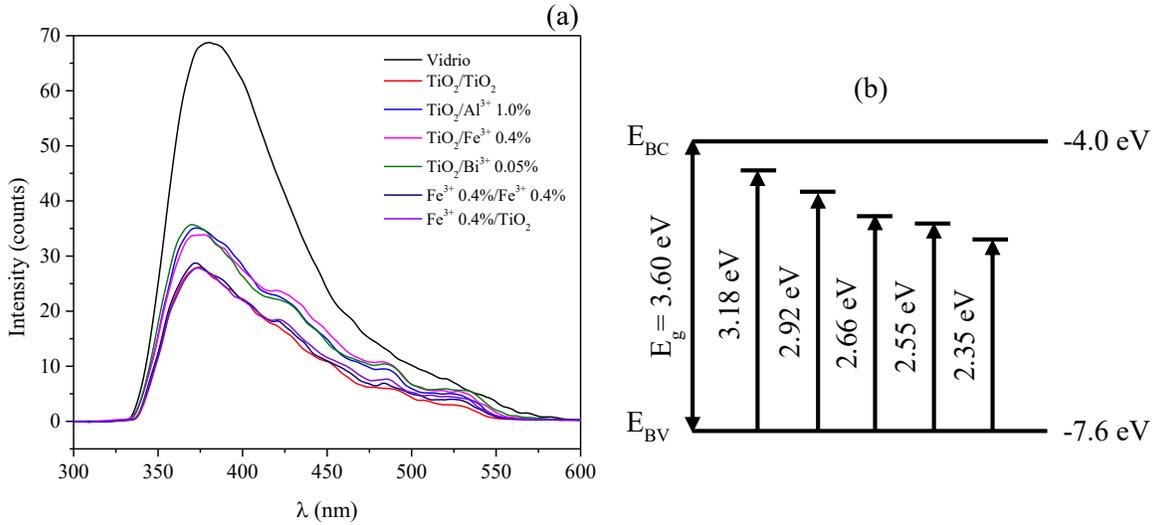
Si se tiene una distribución homogénea de cationes trivalentes en la red de la anatasa, una concentración al 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$  implica tener aproximadamente  $6.0828 \times 10^{21}$  cationes  $\text{Al}^{3+}$  en un mol de  $\text{TiO}_2$  (o, lo que es lo mismo, hay 1 catión  $\text{Al}^{3+}$  por cada 99 unidades estructurales de  $\text{TiO}_2$ ), 0.40% mol de  $\text{Fe}^{3+}$  son  $2.4331 \times 10^{21}$  cationes  $\text{Fe}^{3+}$  por mol de  $\text{TiO}_2$  (hay 1 catión  $\text{Fe}^{3+}$  por cada 247.5 unidades estructurales de  $\text{TiO}_2$ ) y 0.05% mol de  $\text{Bi}^{3+}$  son  $3.0414 \times 10^{20}$  cationes  $\text{Bi}^{3+}$  por mol de  $\text{TiO}_2$  (hay 1 catión  $\text{Bi}^{3+}$  por cada 1980 unidades estructurales de  $\text{TiO}_2$ ). Estas son cantidades que podrían tener efectos importantes en la disposición geométrica tridimensional a largo alcance así como en la configuración energética del material bajo estudio, dando como resultado propiedades electrónicas características para cada tipo de catión impurificante (sumado a su configuración electrónica en particular).

Las muestras impurificadas con concentraciones relativamente altas de cationes trivalentes muestran características semejantes, siendo la curva con mayor intensidad (sin tomar en cuenta la muestra de vidrio) la impurificada al 5.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$  y la de menor intensidad la de 4.0% mol de  $\text{Fe}^{3+}$ , sin embargo las curvas son muy similares -geoméricamente- en este caso.

#### 3.4.2.2. Películas dobles de $\text{TiO}_2$

En la Figura 3.4.10a se observa que no disminuye la intensidad de los espectrogramas de fotoluminiscencia al depositar una doble capa -impurificada o no-, lo cual podría deberse a la heterogeneidad morfológica del depósito de ésta sobre la primera (véase la Figura 3.1.7), por lo que es posible que en la Figura 3.4.10a se esté observando esencialmente la respuesta de la primera capa con algunas modificaciones menores. El espectrograma de la película doble  $\text{TiO}_2/1.0\%$  mol de  $\text{Al}^{3+}$  es diferente al de la película individual individual con 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , ya que para la primera se tienen picos u hombros a los 389.5 nm, 424.5 nm, 467 nm, 487 nm, y 527.5 nm, lo que indicaría transiciones energéticas adentro de la banda de energía prohibida del  $\text{TiO}_2$  a los 3.18 eV, 2.92 eV, 2.66 eV, 2.55 eV y 2.35 eV, respectivamente, como se muestra en la Figura 3.4.10b.

A comparación de las transiciones electrónicas de la película individual al 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , la película doble tiene algunas diferencias: el ancho de banda energética es, en este último caso, de 3.60 eV; se tienen cinco transiciones en lugar de seis (se bloqueó el estado energético de 2.77 eV de la película individual); las cinco transiciones de la película doble tienen sólo pequeñas diferencias respecto a la individual, por lo que podrían ser equivalentes. Dada la similitud en transiciones energéticas, se observa un efecto limitado del segundo depósito en las propiedades electrónicas del  $\text{TiO}_2$  sintetizado a través del método utilizado en este trabajo, por lo que el desempeño -electrónico- de los dos tipos de películas podría ser también similar. De esta forma, la caracterización morfológica (mediante SEM) da soporte a los resultados de la caracterización óptica de las películas delgadas bajo estudio, afirmando la necesidad de optimizar el depósito de la segunda capa.



**Figura 3.4.10.** (a) Espectrogramas de fotoluminiscencia de películas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificado y (b) estructura electrónica de la película doble impurificada TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>.

En la Tabla 3.4.9 se resumen los resultados obtenidos a través de la Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

**Tabla 3.4.9.** Resumen de resultados de la Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

Tipo de película de TiO <sub>2</sub>	Características	Comentarios
Individual	Se observa la emisión del vidrio, cuya señal es cercana a la del TiO <sub>2</sub> . No obstante, se pudo verificar la introducción de estados electrónicos por medio de la impurificación.	La detección de la señal del sustrato interfiere con la señal deseada, sin embargo, las diferencias geométricas observadas en las curvas del TiO <sub>2</sub> permiten estimar la posición de algunos estados electrónicos.
Doble	Disminuyó ligeramente tanto el band gap como el número de estados introducidos en la muestra impurificada al 1.0% mol de Al <sup>3+</sup> .	

### 3.4.3. Comparación de métodos de cálculo de band gap

La determinación del ancho de banda energética a través de gráficas de absorbancia en función de la energía fotónica para cada tipo de película delgada de TiO<sub>2</sub> se muestra en las Tablas 3.4.1, 3.4.3 y 3.4.6, en las que se ilustran los resultados de uno de los métodos más directos para calcular este importante parámetro óptico y electrónico. No obstante, hay una variedad de técnicas para conocer el band gap de semiconductores como las siguientes:

- Gráfica de coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en función de la energía fotónica ( $h\nu$ )
- Método de Tauc para semiconductores de transición electrónica indirecta [ $(ah\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ ]
- Método de Tauc para semiconductores de transición electrónica directa [ $(ah\nu)^2$  vs  $h\nu$ ]
- Fotoluminiscencia

La discrepancia observada en el band gap de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> respecto al valor comúnmente reportado para este material en fase anatasa (3.20 eV) indica la necesidad de realizar el cálculo de este parámetro con otros métodos, por lo que en las Tablas A2.1 y A2.2 del Apéndice presentado en este trabajo se muestra el band gap de cada tipo de capa compacta con diferentes métodos. La diferencia entre estas Tablas radica en el cálculo del coeficiente de absorción: en la Tabla A2.1 se muestran los resultados utilizando el coeficiente de absorción calculado con la ecuación rigurosa 3.4.3 (igual a la ecuación A2.1) y en la Tabla A2.2 se usa el coeficiente de absorción calculado con la ecuación simplificada 3.4.4 (o A2.2), las cuales se muestran enseguida.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (3.4.3) \quad \alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (3.4.4)$$

En los resultados de la Tabla A2.1 se observa que prácticamente no hay concordancia alguna en los valores de band gap obtenidos con los cinco métodos para un tipo particular de capa compacta, además de que difieren significativamente del ancho de banda reportado para el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, 3.20 eV, por lo que la comparación de los resultados de la Tabla A2.1 respecto a este último valor puede dar indicios de la validez de cada una de las técnicas de determinación de band gap empleadas para el caso de películas de cerca de 60 nm de espesor. Se observa que el band gap varía de acuerdo a la siguiente tendencia para *cada uno* de los tipos de capas compactas: 3.20 eV < Fotoluminiscencia < Absorbancia < Tauc indirecto < Coeficiente de absorción < Tauc directo. La desviación del band gap calculado con estos métodos es considerable, ya que por ejemplo, para la película individual de TiO<sub>2</sub> puro tratada térmicamente a 450°C, se tiene: 3.20 eV < 3.31 eV < 3.54 eV < 3.98 eV < 4.05 eV < 4.08 eV (en el mismo orden de las técnicas anteriores). En el caso del coeficiente de absorción calculado de forma rigurosa, se observa que la utilidad limitada de aplicar estos métodos para determinar el ancho de banda energética de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con espesor aproximado de 30 y 60 nm no resulta en valores cercanos a 3.20 eV, por lo que sería deseable buscar alternativas que permitan conocer el band gap con mayor precisión.

En el análisis de capas compactas de TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de una solución basada en TiCl<sub>4</sub> pura e impurificada con magnesio y depositada por spin coating, Wang y colaboradores (61) obtuvieron películas de TiO<sub>2</sub> puro -calcinado a 500°C durante 15 min- con band gap de 3.33 eV al graficar  $(ah\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$ , lo cual corresponde a la conocida transición indirecta del TiO<sub>2</sub>. En su cálculo de  $\alpha$  utilizan la ecuación 3.4.4 para trazar el diagrama de Tauc, por lo que se propone aplicar esta modificación para calcular el band gap de las películas delgadas presentadas en este trabajo.

En la Figura A2.1 y en la Tabla A2.2 puede apreciarse un aspecto notable: en las gráficas de  $\alpha$  vs.  $h\nu$  de las películas individuales de  $\text{TiO}_2$  -tratadas a cualquier temperatura, puras o impurificadas- no se detecta pico alguno de absorción en la zona de 3.0 a 4.0 eV, que es la zona en donde se podría esperar el cambio súbito de absorción de radiación como en el caso de las capas dobles de  $\text{TiO}_2$ . A partir de ello, sería posible determinar el espesor mínimo de película a partir del cual se puede detectar una señal cercana al band gap de este material y, en general, de materiales esencialmente transparentes en la zona visible del espectro electromagnético. No obstante, como se observa en la Figura A2.1 y en la Tabla A2.2, esta señal correspondería a una energía fotónica lejana aún del ancho de banda correcta del material, por lo que es necesario aumentar el espesor de la película hasta un *espesor característico* con el que se obtenga un band gap similar al reportado. Esto sería válido para las gráficas de  $\alpha$  vs.  $h\nu$ , sin embargo, parece no haber problema para determinar el band gap de películas individuales con el método de Tauc en transición indirecta (que corresponde al caso del  $\text{TiO}_2$ ), con el cual se llega a un valor de 3.19 eV con tratamiento térmico de 450°C, lo suficientemente cercano al band gap esperado. Sin embargo, de nueva cuenta se observa una desviación considerable de los valores derivados del método de Tauc en transición directa, además de que no se distingue alguna tendencia de cambio en el band gap de películas dobles respecto a las individuales. Dadas estas observaciones, se podría utilizar el coeficiente de absorción no riguroso junto con el método de Tauc para obtener un band gap cercano al reportado en semiconductores de película -muy- delgada y de alta transparencia en la zona visible del espectro, sin embargo se requiere realizar los estudios correspondientes para cada material en particular tomando en cuenta qué tipo de transición electrónica se tiene en éste.

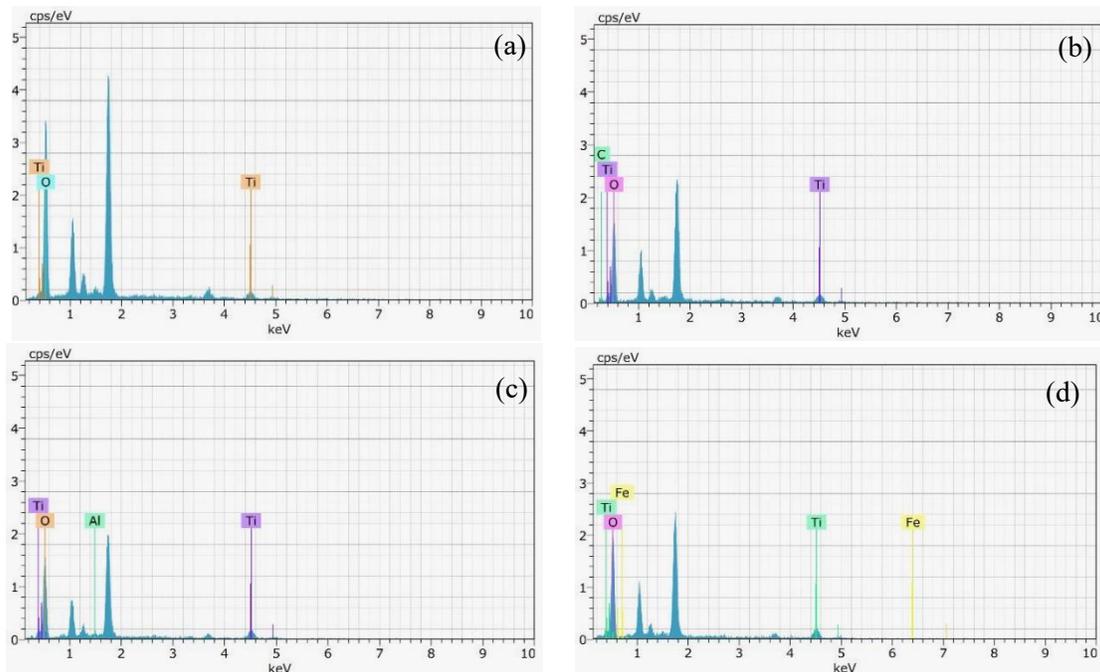
La desviación de los valores de band gap determinados experimentalmente en este trabajo respecto al band gap reportado puede explicarse mediante varias consideraciones: (1) la caracterización óptica de películas delgadas de alta transparencia -en la zona visible del espectro- y (2) el espesor empleado para fabricar las capas compactas podría dificultar la detección de señal en el espectrofotómetro utilizado, además de (3) la densidad significativa de huecos morfológicos en las películas delgadas fabricadas se ve reflejada en valores considerablemente altos de band gap al promediar las señales naturales del  $\text{TiO}_2$  y del vidrio, el cual emite una señal fotoluminiscente como resultado de las condiciones de caracterización así como de su composición química. De hecho, al comparar el band gap de las películas individuales con las dobles, se observa que, en general, se obtienen valores menores en este último caso respecto a la capa individual, lo que verifica la utilidad del depósito de una segunda película para cubrir los espacios vacíos presentes en la primera capa.

### 3.5. Caracterización elemental

#### 3.5.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

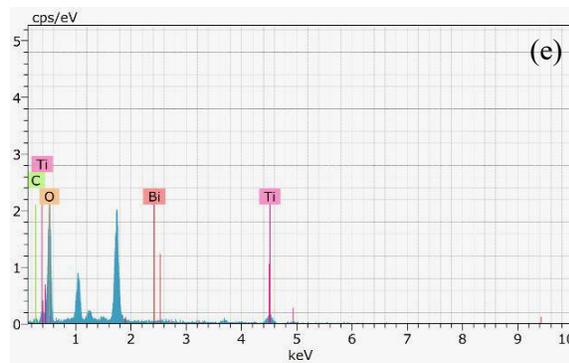
La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) permite realizar el análisis elemental cualitativo y cuantitativo de muestras nanoparticuladas y en película delgada, además de que posee la ventaja de poder acoplarse a un microscopio electrónico de barrido debido a la similitud de los principios físicos que rigen a ambas técnicas.

Como se observa en la Figura 3.5.1, se encontró la presencia común de titanio y oxígeno en las películas delgadas individuales (Fig. 3.5.1a) y dobles (Figs. 3.5.1b-e) de  $\text{TiO}_2$ . En la Figura 3.5.1b, correspondiente a la muestra  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ , se detectó una señal de carbono (3.52% atómico) que podría provenir de trazas del precursor orgánico remanentes en la película delgada, tal como se observó en las imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido (residuos de material calcinado que aparecen como puntos oscuros en las microfotografías, Figuras 3.1.1 a 3.1.7) además de la pintura de carbón aplicada a la muestra para realizar el análisis. Asimismo, en el análisis cuantitativo para la película doble  $\text{TiO}_2/1.0\% \text{ mol Al}^{3+}\text{-TiO}_2$  se detectó una cantidad pequeña de aluminio (0.67% atómico), en tanto que para las muestras  $\text{TiO}_2/0.40\% \text{ mol Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/0.05\% \text{ mol Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$  no se detectaron átomos de hierro ni de bismuto, respectivamente (a pesar de que en las figuras aparecen etiquetas con sus símbolos); en esta última muestra aparece de nuevo el carbono a una concentración de 3.60% atómico, similar a la encontrada en la muestra  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.5.1.** Análisis EDS de (a) una película individual de  $\text{TiO}_2$  (31 nm), (b) película doble de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (62 nm), (c)  $\text{TiO}_2/1.0\% \text{ Al}^{3+}\text{-TiO}_2$ , (d)  $\text{TiO}_2/0.40\% \text{ Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ .

**Figura 3.5.1 (continuación).** Análisis EDS de (e)  $\text{TiO}_2/0.05\% \text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$ .



El factor principal por el que no aparece cantidad alguna de hierro ni bismuto es su presencia a bajas concentraciones, siendo 1% el límite de detección mínimo bajo el cual la técnica de EDS no puede encontrar señal alguna -en la mayoría de los casos-.

Mediante esta técnica es posible asegurar la presencia de la mayoría de los elementos en películas delgadas y materiales nanoestructurados; por ejemplo, se puede detectar magnesio (61, 66), niobio (59) y otros elementos impurificantes cuando son incorporados en  $\text{TiO}_2$  en concentraciones detectables.

### 3.5.2. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

El desempeño de los dispositivos fotovoltaicos tiene una relación estrecha con los fenómenos que ocurren en las interfaces formadas por la unión de dos o más capas de materiales iguales o diferentes. Por ello, es importante conocer qué elementos se encuentran en la superficie de las capas compactas de  $\text{TiO}_2$  gracias a que se puede tener una idea de la magnitud de la sustitución de iones  $\text{Ti}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , los cuales podrían mejorar la transferencia de cargas al evitar la captura definitiva de los electrones generados por la perovskita.

La técnica de XPS permite conocer a detalle los elementos químicos que están presentes en una muestra a través del análisis de la energía cinética de los electrones que son expulsados de ella por incidencia de rayos X en condiciones de ultra alto vacío, permitiendo incluso conocer el orbital y el spin característico de dichos electrones. En la Figura 3.5.2 se ilustra el espectro completo obtenido al irradiar la película doble de  $\text{TiO}_2$  con rayos X producidos por un ánodo de magnesio.

En la Figura 3.5.2 puede notarse que sólo se han podido identificar diferentes especies electrónicas del oxígeno, titanio y carbono. La identificación puede realizarse a través de bases de datos que cuenten con la energía de enlace de cada especie [en este trabajo se ha utilizado la base de datos publicada por Briggs y Seah (1990), referencia no. 67]. La presencia de carbono confirma lo observado en dos muestras mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS): las películas delgadas contienen este elemento en forma de material calcinado proveniente de la sustancia precursora orgánica del titanio.

**Figura 3.5.2.** Espectro completo de XPS de la película doble TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (para un ánodo de Mg).

En la Figura 3.5.3 se pueden apreciar las posiciones de los picos principales de las especies C 1s, O 1s y Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>. Es muy importante tomar en cuenta los desplazamientos -y la forma- de estos picos ya que indican mayor o menor energía de enlace, por pequeños que puedan ser. En este sentido, se toman como referencia los espectrogramas de la curva TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> para analizar los efectos de la impurificación en las características electrónicas de las películas dobles.

El tipo de orbital y spin de los electrones se pueden determinar al observar la notación empleada en los picos del espectrograma y tomando en cuenta las convenciones empleadas en estudios electrónicos. Considérese, por ejemplo, al pico de la especie Ti 3p<sub>1/2</sub>: representa al electrón ubicado en el tercer nivel de energía, del orbital p y con spin -1/2.

En general, la nomenclatura que caracteriza a las especies detectadas mediante esta técnica es la siguiente:

$$X nl_j$$

Donde X es el símbolo del elemento químico,  $n$  el número cuántico principal ( $n= 1, 2, 3, \dots$ ),  $l$  el número cuántico secundario ( $l= 0, 1, 2, 3, \dots$ , equivalentes a s, p, d, f, ..., respectivamente)

y  $j=l+s$ , donde  $s$  es el número cuántico del spin electrónico (igual a  $-1/2$  o  $+1/2$ ). Esta notación no se aplica el orbital  $s$ ; por ejemplo, sólo se escribe C 1s.

(a)

(b)

(c)

**Figura 3.5.3.** Espectrogramas XPS de las especies químicas comunes en las capas compactas dobles de TiO<sub>2</sub>.  
(a) C 1s, (b) O 1s, (c) Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>.

En la Tabla 3.5.1 se señala el tipo de desplazamiento -hacia mayor o menor energía de enlace- de cada pico sin considerar a la especie química (ya que el desplazamiento es igual para cada especie).

**Tabla 3.5.1.** Tipo de desplazamiento de energía de enlace para cada película doble impurificada (respecto a  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ).

Tipo de desplazamiento	
Hacia menor Energía de enlace (izquierda)	Hacia mayor Energía de enlace (derecha)
$\text{TiO}_2/1.0\% \text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$	$\text{TiO}_2/0.40\% \text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$
$\text{TiO}_2/5.0\% \text{Al}^{3+}\text{-TiO}_2$	$\text{TiO}_2/4.0\% \text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$
$\text{TiO}_2/3.0\% \text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$	$\text{TiO}_2/0.05\% \text{Bi}^{3+}\text{-TiO}_2$

El término *energía de enlace* hace referencia precisamente a la energía con la que el electrón se encuentra unido al núcleo atómico, tomando en cuenta el apantallamiento que los electrones más cercanos a éste ejercen sobre el electrón en cuestión, disminuyendo así la atracción hacia el centro del átomo. Cuando éste pierde un electrón de valencia -se *oxida*-, el apantallamiento se distribuye ahora en una menor cantidad de electrones externos, por lo que se intensifica la atracción de éstos hacia el núcleo atómico; es decir, la energía de enlace de los electrones restantes aumenta cuando el elemento se oxida. Sucede lo contrario cuando el átomo *gana* o recibe electrones: la intensidad del apantallamiento causado por los electrones internos se distribuye ahora en más electrones, reduciendo la atracción de cada electrón individual hacia el núcleo atómico y, por lo tanto, la energía de enlace de cada electrón disminuye.

En los casos de la Figura 3.5.3 y de la Tabla 3.5.1, las especies electrónicas que se orientan hacia una menor energía de enlace respecto al  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  reflejan que los átomos de oxígeno, titanio y carbono se encuentran en un ambiente químico reducido, lo cual podría interpretarse de diferentes formas ya que, en principio, podría indicar la presencia de iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$ , (donde estos últimos son indicadores del *desplazamiento químico* de los primeros hacia un menor estado de oxidación),  $\text{C}^{4+}$  (presente en los carbonatos producto de los residuos calcinados del TTIP),  $\text{C}^{2+}$  y sustitución de cationes  $\text{Ti}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  en la red cristalina a sus respectivas concentraciones. En el caso del  $\text{Al}^{3+}$ , cuyo radio iónico es menor al del  $\text{Ti}^{3+}$ , ocurre una *relajación* de los enlaces con el oxígeno (como se vio en los resultados de la espectroscopía Raman) que disminuye tanto la energía almacenada en los mismos así como las energías de enlace -del electrón a su respectivo núcleo- obtenidas mediante el análisis por XPS. Sin embargo, el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  (a la concentración más alta) es un tanto inesperado debido a que se obtiene una menor energía de enlace a pesar de su tamaño considerablemente mayor al del  $\text{Ti}^{3+}$ , lo cual daría como resultado una compresión significativa del enlace  $\text{Bi}^{3+}\text{-O}^{2-}$  y el aumento de la energía del mismo. La técnica de análisis por XPS permite conocer con detalle las especies químicas en la superficie de los materiales, lo que podría indicar que en la muestra analizada no hubo una distribución homogénea de cationes dando como resultado una cantidad reducida de los mismos en la superficie -aunque suficiente para poder ser detectada por el instrumento utilizado-.

En las películas dobles impurificadas al 0.40% y 4.0% mol de  $\text{Fe}^{3+}$  así como al 0.05% mol de  $\text{Bi}^{3+}$  se observa el desplazamiento hacia mayores energías de enlace (de nueva cuenta para

el oxígeno, titanio y carbono), lo que es señal de que en estas muestras se tiene un ambiente químico oxidado. Gracias a la incorporación de estos cationes en la red cristalina podría haber prevalencia de la especie  $Ti^{4+}$  por la sustitución efectiva del  $Ti^{3+}$ , lo cual podría explicar la conductividad de la muestra  $TiO_2/0.40\% Fe^{3+}-TiO_2$  (la más alta de la serie de películas dobles impurificadas, véase la Tabla 3.3.3). Los elementos impurificantes producen una señal pequeña -en el espectrograma general- comparada con los átomos originales que se encuentran en el  $TiO_2$ , como puede apreciarse en la Figura 3.5.4.

(a)

(b)

(c)

**Figura 3.5.4** Espectrogramas XPS de las especies químicas impurificantes en las capas compactas dobles de  $TiO_2$ . (a) Al 2p, (b) Fe 2p y (c) Bi 4f.

Prácticamente no se encontró señal detectable a las concentraciones más bajas de impurificantes, si acaso se observa una pequeña marca de la muestra impurificada al 1.0% mol de  $Al^{3+}$ , que podría establecerse como el límite mínimo bajo el cual no es posible la detección de señales (como en la EDS). A concentraciones altas, este catión y el  $Bi^{3+}$  producen señales notables -particularmente este último- que confirman su presencia en la red estructural del  $TiO_2$ . En la base de datos empleada (67) se encontró que la energía de enlace del aluminio en su especie  $2p_{1/2}$  (usando un ánodo de Mg) es de 74 eV, similar al encontrado en la Figura 3.5.4a de 74.375 eV. No obstante, el pequeño desplazamiento de esta última muestra indica que se encuentra en un ambiente químico oxidado respecto a la referencia bibliográfica pero en un ambiente químico reducido respecto a la muestra  $TiO_2/TiO_2$  como se observó en la Figura 3.5.3. La señal de las especies electrónicas  $4f_{7/2}$  y

$4f_{5/2}$  del catión  $\text{Bi}^{3+}$  son especialmente notables a la concentración de 3.0% mol a comparación de 0.05% mol, encontrándose a energías de enlace de 157.325 eV y 162.625 eV, respectivamente. Los valores de referencia se encuentran a 159 eV y 164 eV, lo que indica que la muestra al 3.0% mol está en el ambiente químico reducido y observado también en la Figura 3.5.3.

En la Figura 3.5.4b puede apreciarse el ligero aumento de la intensidad del pico característico del hierro, el  $\text{Fe } 2p_{3/2}$ , con el aumento en la concentración hasta 4.0% mol. La energía de enlace -de referencia- es igual a 710 eV, mientras que a esta última concentración es de 711.425 eV y de 710.725 eV a 0.4% mol. En cualquier caso se tiene un desplazamiento hacia mayor energía de enlace, lo que indica el ambiente químico oxidado en el que se encuentran estas muestras.

Pathak y colaboradores (14) pudieron verificar la incorporación de Al en la red cristalina de la anatasa al analizar los espectrogramas de XPS de sus muestras; observaron que la intensidad del pico Al 2s aumenta con el incremento de la concentración de Al en el  $\text{TiO}_2$  y calcularon además las relaciones atómicas Ti/Al para un 1.0%, 2.5% y 5.0% mol de Al, las cuales resultaron iguales a 14.57, 9.16 y 5.73, respectivamente. En su análisis apreciaron que el pico principal de la muestra impurificada al 5.0% de Al tuvo un desplazamiento hacia menores energías de enlace, lo cual podría ser un efecto de la transferencia de carga derivada de la incorporación de los iones  $\text{Al}^{3+}$  en la red del  $\text{TiO}_2$ .

En la Tabla 3.5.2 se resumen los resultados obtenidos en la caracterización elemental de las películas dobles de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 3.5.2.** Resumen de resultados de la caracterización elemental.

Tipo de película de $\text{TiO}_2$	Características	Comentarios
Doble	Se confirmó la presencia de titanio y oxígeno, sin embargo también hay carbono presente. Sí se detectó $\text{Al}^{3+}$ a 1.0% y 5.0% mol, sin embargo no se detectó $\text{Fe}^{3+}$ ni $\text{Bi}^{3+}$ a 0.40% y 0.05% mol, respectivamente, en la superficie de la muestra.	El desplazamiento respecto a valores de referencia de la energía de enlace podría indicar si en la superficie predomina un ambiente químico oxidado o reducido. En el primer caso habría una mayor cantidad de especies $\text{Ti}^{4+}$ que en el segundo. La ausencia de la señal de $\text{Fe}^{3+}$ al 0.40% y $\text{Bi}^{3+}$ al 0.05% mol podría indicar la sustitución del $\text{Ti}^{3+}$ en el interior -o bulto- de la capa o incluso en la interfaz entre las dos películas.

### 3.6. Caracterización de celdas solares híbridas: curvas de corriente-voltaje (J-V)

El desempeño de las películas individuales y dobles de TiO<sub>2</sub> que actúan como capas bloqueadoras de huecos -o transportadoras de electrones- en celdas solares de perovskita se describe a continuación. Mediante la caracterización de las celdas será posible saber si las propuestas hechas para mejorar la morfología y la conductividad eléctrica de las películas son las adecuadas, y si no lo son, se podrá explicar su funcionamiento con base en las diversas técnicas de caracterización empleadas a lo largo de este trabajo para orientar futuros estudios que tiendan a mejorar la conversión de energía solar en energía eléctrica con este tipo de dispositivos.

#### 3.6.1. Celdas solares con capa compacta individual de TiO<sub>2</sub>

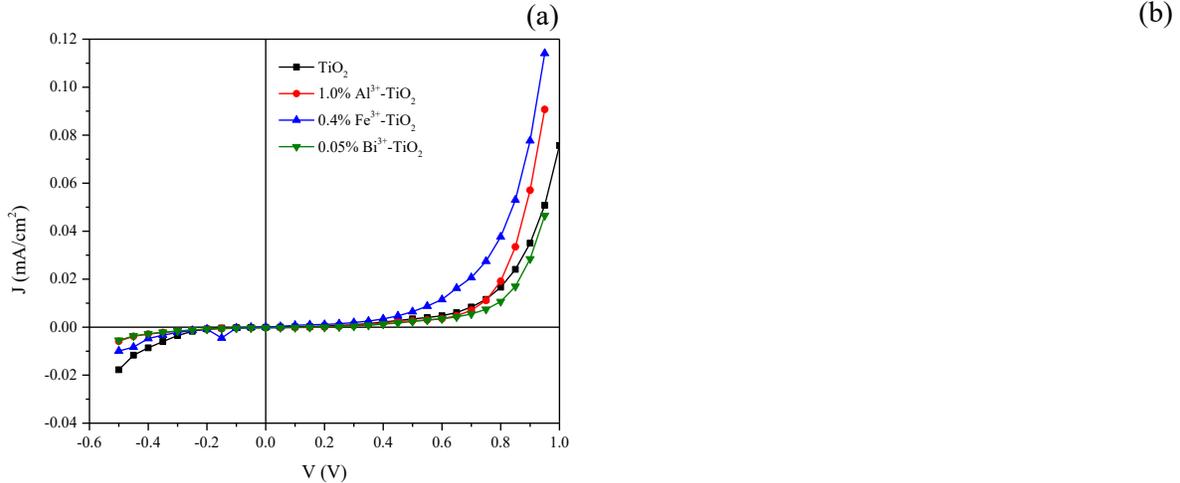
Las películas individuales (de 31 nm) y dobles (de 62 nm) de TiO<sub>2</sub>, puras e impurificadas, se emplearon como capas compactas transportadoras de electrones (CTE) en celdas solares orgánico-inorgánicas cuyo material absorbedor de radiación (o capa activa, CA) fue el cloruro-yoduro de metilamonio y plomo (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>), mejor conocido como *perovskita mixta* debido a la fase cristalográfica en la que sus átomos -o grupos de átomos- se ordenan tridimensionalmente a temperatura ambiente.

Las celdas solares se fabricaron con base en una heteroestructura plana, en la que hay ausencia de capas mesoporosas (de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, entre otros) que aumentan significativamente el área superficial disponible para adsorber una mayor cantidad de material activo -la perovskita, en este caso- a expensas de incrementar los costos energéticos del procesamiento de la celda por su tratamiento a altas temperaturas.

En la Figura 3.6.1 se muestran las curvas características de corriente-voltaje bajo condiciones de oscuridad e iluminación con irradiancia de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Asimismo, en la Tabla 3.6.1 se resumen los parámetros fotovoltaicos obtenidos con este tipo de arquitectura para el caso de películas individuales de TiO<sub>2</sub> puras e impurificadas con los cationes trivalentes Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup>, tratadas térmicamente a 450°C.

**Tabla 3.6.1.** Parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas con capas compactas individuales de TiO<sub>2</sub> impurificado.

Tipo de capa compacta individual	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
TiO <sub>2</sub>	1.201	0.969	47.654	0.555
1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	1.689	0.941	56.348	0.895
0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	0.819	0.896	49.080	0.360
0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	0.587	0.897	52.376	0.276



**Figura 3.6.1.** (a) Característica J-V en oscuridad de celdas solares híbridas con capas compactas individuales de  $\text{TiO}_2$  impurificado y (b) característica J-V bajo irradiancia solar simulada de  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

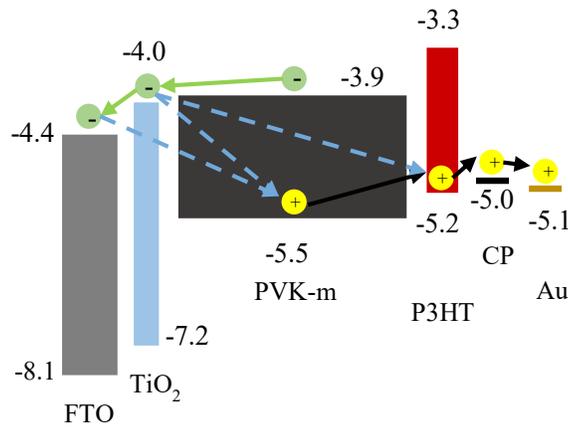
La eficiencia más alta se alcanzó para la celda solar con capa compacta de  $\text{TiO}_2$  impurificada al 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , que fue la que alcanzó la mayor densidad de corriente de corto circuito y el mayor factor de llenado (como complemento véase la Figura 3.6.2, en la que se muestran los parámetros fotovoltaicos normalizados): esta celda produjo un 40.63% más de corriente eléctrica, 2.89% menos voltaje a circuito abierto, 18.24% mejor factor de llenado y, finalmente, 61.26% mayor eficiencia de conversión de energía que la celda con la película de  $\text{TiO}_2$  puro, lo que indica que el factor con el mayor peso es la densidad de corriente de corto circuito. No obstante, los valores de este factor son significativamente menores a los reportados comúnmente para celdas solares de perovskita con arquitectura similar, lo cual es consecuencia de la pérdida de corriente eléctrica a través de los huecos morfológicos que permiten el contacto directo del FTO con la perovskita y el P3HT.

Pueden verse en la Figura 3.6.1a las características J-V en oscuridad, las cuales permiten ver el comportamiento de las celdas como diodos rectificadores de corriente -en los que se permite el paso de corriente eléctrica en un sentido y se bloquea en otro-; en el caso ideal, la densidad de corriente debe ser muy cercana a cero de 0.9 V a 1.2 V -dependiendo del tipo de celda solar- y aumentar exponencialmente a voltajes mayores. Sin embargo, en este caso se observan valores de densidad de corriente mayores que cero desde potenciales mayores a los 0.4 V, lo que indica una desviación considerable al comportamiento ideal a pesar de la forma general que presentan las curvas.

La función primordial de la capa compacta de  $\text{TiO}_2$ , además de transportar electrones a través de sí para conducirlos hacia el FTO, es *bloquear* el paso de los huecos generados en la capa activa para evitar su recombinación con los electrones que se encuentran la interfaz CA-CTE, en el interior de esta última y en la interfaz posiblemente existente entre la CA y el FTO (véase la Figura 3.6.2). Un bloqueo de huecos deficiente se evidencia precisamente en el

comportamiento observado en la Figura 3.6.1a, en el que la curva J-V “se levanta” a valores relativamente bajos de voltaje. Esto significa que el diodo no desempeña bien su función como rectificador de corriente, permitiendo el paso de ésta a través de una baja barrera de potencial (o valores bajos de voltaje).

Las curvas bajo irradiancia simulada de  $100 \text{ mW/cm}^2$  (un sol) de la Figura 3.6.1b ilustran gráficamente los parámetros de la Tabla 3.6.1; la diferencia de la curva correspondiente a la muestra con la mayor eficiencia es notable respecto a las demás ya que sobresale el factor de llenado. Sin embargo, se debe mencionar que la forma de dicha curva es atípica ya que la densidad de corriente de corto circuito no es la mayor -como debería serlo-, sino que se obtiene la mayor densidad de corriente a  $0.25 \text{ V}$  ( $1.743 \text{ mA/cm}^2$ ). Se desconoce el motivo de tal comportamiento, sin embargo podría deberse al efecto total causado por las deficiencias en *todas* las capas de la celda.



**Figura 3.6.2.** Procesos de recombinación en los que está involucrada la capa compacta de  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 3.6.3 se esquematizan los cambios de los parámetros fotovoltaicos producidos por la impurificación respecto a la película individual de  $\text{TiO}_2$ . A pesar de haber tenido una conductividad eléctrica ligeramente mayor que la película de  $\text{TiO}_2$ , la incorporación de la capa compacta impurificada al 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$  (de conductividad igual a  $4.6975 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  contra  $3.1875 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  de la muestra sin impurificar) resultó en un desempeño electrónico mejor que las capas impurificadas con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , a pesar de que éstas tuvieron conductividades eléctricas mayores (véase la Tabla 3.3.1).

En el caso de las celdas solares, ya no sólo se tiene que tomar en cuenta la capacidad inherente que tiene cada material para conducir electrones (en el caso de una CTE) sino que también se debe tomar en cuenta la facilidad o dificultad que tienen dichos electrones para pasar de un material a otro, es decir, los obstáculos que se encuentran en la *interfaz* que existe entre dos materiales.

**Figura 3.6.3.** Gráfica de parámetros normalizados de celdas solares híbridas con capas compactas individuales de TiO<sub>2</sub> impurificado.

La recombinación interfacial es un factor importante en la pérdida de pares electrón-hueco, por lo que la calidad del contacto CA-CTE juega un papel muy importante en el desempeño de las celdas solares de este tipo. Debido a la baja conductividad de las películas de TiO<sub>2</sub>, muchos electrones están “a la espera” de poder ingresar al volumen de este material, en donde enfrentarán muchos obstáculos -defectos como el Ti<sup>3+</sup>, átomos en desorden, entre otros- que dificultarán su llegada al FTO, en donde serán recuperados y transportados más rápidamente hacia el circuito externo de la celda. Además, antes de entrar a la matriz del TiO<sub>2</sub>, los electrones pueden ser atrapados por estados energéticos interfaciales que también pueden atrapar huecos, provocando así su recombinación y consecuente pérdida de energía útil (este tipo de *trampas* energéticas son defectos superficiales causados en parte por el tipo de procesamiento de las películas delgadas). Alternativamente, una alta densidad de huecos morfológicos -los sitios en donde no hay TiO<sub>2</sub> depositado- origina una alta probabilidad de recombinación entre los huecos -electrónicos- todavía presentes en la capa de perovskita y los electrones que alcanza a recolectar el FTO, desperdiciando así una cantidad significativa de energía recolectada en la película de perovskita.

El análisis mediante XPS indicó una menor energía de enlace de electrones (a comparación del TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) en la superficie de la muestra impurificada al 1.0% mol de Al<sup>3+</sup>, lo que podría ser el reflejo de una menor cantidad de defectos -o tensiones- en la superficie de esta película delgada por la inserción del catión Al<sup>3+</sup> en la red estructural, explicando parcialmente la mayor densidad de corriente de corto circuito obtenida en la celda solar.

No obstante, todavía hay factores que difícilmente se pudieron controlar bajo el protocolo experimental utilizado, tales como la falta de reproducibilidad de la densidad de huecos morfológicos y otros defectos estructurales internos, dando lugar a muestras impurificadas heterogéneamente que pueden promover la recombinación de pares electrón-hueco mediante la “captura profunda” de electrones -las llamadas *deep traps*- que son responsables en parte de los menores voltajes a circuito abierto respecto a la película sin impurificar.

Se observa un mejor factor de llenado en todas las películas impurificadas, lo que podría señalar una menor resistencia en serie y mayor resistencia en paralelo que la muestra sin cationes impurificantes. Esta variación está de acuerdo con las mejores conductividades de las muestras impurificadas al 0.40% mol de  $\text{Fe}^{3+}$  y 0.05% mol de  $\text{Bi}^{3+}$ .

En general, como se observa en la variación de eficiencias de conversión de la Figura 3.6.3, sólo resultó mejor la impurificación al 1.0% mol de  $\text{Al}^{3+}$ , lo que puede entenderse en términos de su mejor calidad superficial y, por lo tanto, una mejor interfaz con la perovskita mixta.

### 3.6.2. Celdas solares con capa compacta doble de $\text{TiO}_2$

El análisis de los resultados de las celdas solares fabricadas con capas compactas dobles e impurificadas tiene relación directa con las microfotografías de la Figura 3.1.7 ya que, con excepción de la película doble  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ , todos los depósitos de la segunda capa impurificada son deficientes en términos de morfología y recubrimiento de la primera capa debido probablemente al mayor tiempo de almacenamiento de los diferentes tipos de sol-gel precursores impurificados.

#### 3.6.2.1. Tratamiento térmico a $450^\circ\text{C}$

En la Figura 3.6.4 se grafican las curvas J-V (a) en oscuridad y (b) bajo iluminación de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de  $\text{TiO}_2$  impurificado y tratado térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ . En la Tabla 3.6.2 se resumen los parámetros de desempeño fotovoltaico extraídos de las gráficas de la Figura 3.6.4b.

**Tabla 3.6.2.** Parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de  $\text{TiO}_2$  impurificado ( $T_{\text{it}} = 450^\circ\text{C}$ ).

Tipo de capa compacta doble	$J_{\text{sc}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{oc}}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$	1.513	0.931	43.494	0.613
$\text{TiO}_2/1.0\% \text{Al}^{3+}-\text{TiO}_2$	1.056	0.885	37.572	0.351
$\text{TiO}_2/0.40\% \text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$	0.494	0.911	46.237	0.208
$\text{TiO}_2/0.05\% \text{Bi}^{3+}-\text{TiO}_2$	0.530	0.725	46.418	0.178
$0.40\% \text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2/0.40\% \text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$	0.590	0.916	47.353	0.256
$0.40\% \text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$	0.937	0.845	46.600	0.369

(a)

(b)

**Figura 3.6.4.** (a) Característica J-V en oscuridad de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificado y (b) característica J-V bajo irradiancia solar simulada de 100 mW/cm<sup>2</sup> (T<sub>tt</sub>= 450°C).

A pesar de que el comportamiento del diodo rectificador es comparable al de las películas individuales, los parámetros fotovoltaicos reflejan los defectos electrónicos causados por la morfología irregular de las películas dobles ya que el ensamblaje deficiente de las dos capas crea esfuerzos mecánicos que derivan en irregularidades cristalinas a corto y mediano alcance (sin tomar en cuenta el largo alcance ya que la capa superior presenta discontinuidades significativas como se aprecia en la Figura 3.1.7).

En la Figura 3.6.5a se grafican los parámetros normalizados de desempeño fotovoltaico de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificado (T<sub>tt</sub>= 450°C).

En este caso, los electrones transferidos -con dificultad- de la perovskita mixta a la CTE tienen que recorrer ahora dos capas de un material con baja conductividad eléctrica. Incluso resulta contradictorio el hecho de que la conductividad eléctrica más alta obtenida ( $51.4110 \times 10^{-8}$  S/cm) correspondió a la muestra con la densidad de corriente más baja, la película doble TiO<sub>2</sub>/0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> y viceversa, la menor conductividad eléctrica correspondió a la muestra con la mayor densidad de corriente eléctrica producida (TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>). Asimismo, se obtuvo un desplazamiento hacia mayores energías de enlace en la superficie de la muestra impurificada al 0.40% mol de Fe<sup>3+</sup> y al 0.05% mol de Bi<sup>3+</sup>, lo que podría indicar que este ambiente químico oxidado es poco apto para formar una interfaz adecuada con la perovskita mixta y, por lo tanto, para transferir electrones de forma efectiva hacia la capa compacta de TiO<sub>2</sub>. Podría suceder también que el sustrato en particular tenía una alta densidad de huecos morfológicos a comparación de las otras capas compactas, lo que dio origen a corrientes de fuga importantes que disminuyeron la eficiencia de conversión de energía.

(a)

(b)

**Figura 3.6.5.** Gráficas de parámetros normalizados de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificado. (a) T<sub>tt</sub>= 450°C, (b) T<sub>tt</sub>= 550°C.

El voltaje a circuito abierto de esta muestra es comparable al de la muestra con la mayor eficiencia (TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>), lo que ejemplifica un fenómeno electrónico también aplicable a las películas dobles TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> y 0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>/0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>: bajas densidades de corriente de corto circuito y altos voltajes a circuito abierto. Este fenómeno se debe a una disminución de la recombinación en las trampas profundas del TiO<sub>2</sub>, lo que ocasiona el aumento del nivel energético de su banda de conducción y, por lo tanto, de una mayor diferencia con el orbital molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital u HOMO, en inglés), siendo esta diferencia el valor máximo de  $V_{oc}$  que puede tener la celda solar. Sin embargo, este aumento del nivel energético de la banda de conducción disminuye la fuerza impulsora que hace que los electrones generados en la perovskita mixta superen la barrera de potencial que existe en la interfaz entre este material y el TiO<sub>2</sub>.

De esta forma, se observa una correlación clara entre las características morfológicas de las películas dobles de TiO<sub>2</sub> y las eficiencias de conversión de energía, donde la presencia de una segunda capa impurificada del óxido metálico no cumple la función para la que fue propuesta al disminuir el rendimiento fotovoltaico de las celdas solares bajo estudio. Se deben encontrar las condiciones óptimas del sol-gel precursor impurificado para que el recubrimiento de la primera capa sea completo y cien por ciento continuo -es decir, sin defectos-, lo que posiblemente aportará para la mejora de la conversión de energía de las celdas solares híbridas bajo estudio.

## 3.6.2.2. Tratamiento térmico a 550°C

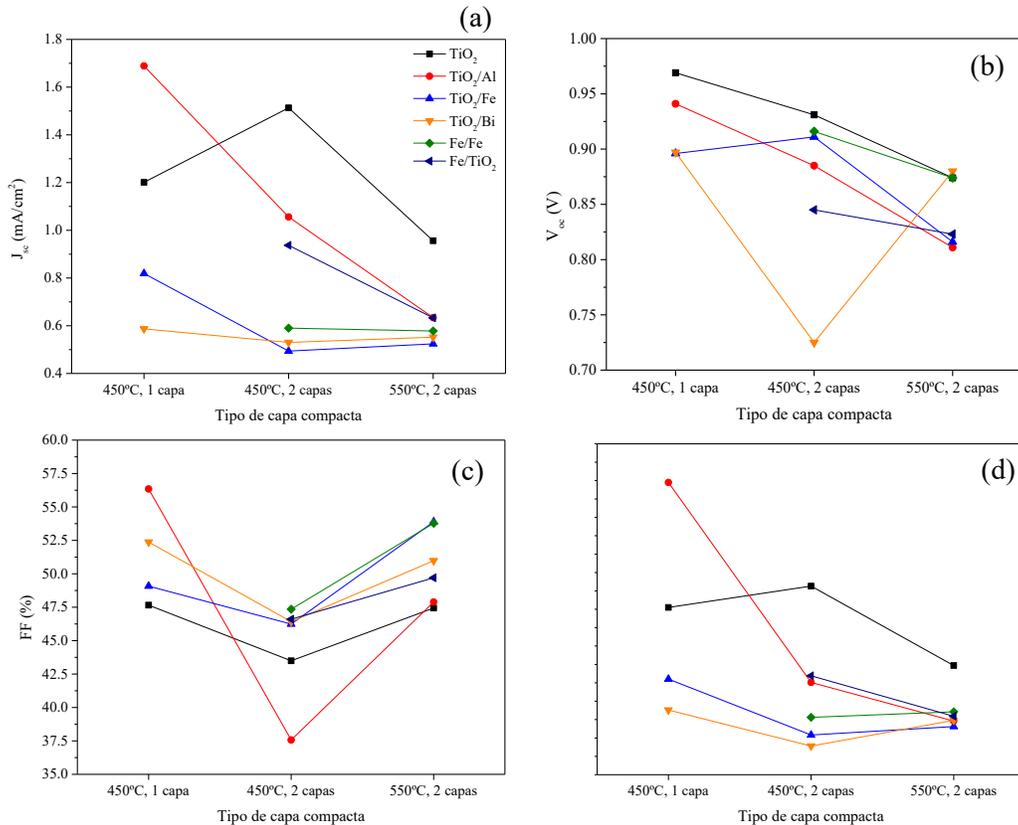
A pesar de la evidente mejora de la conductividad eléctrica de la película individual de TiO<sub>2</sub> puro tratada a 550°C (Figura 3.3.3), en los resultados de la Tabla 3.6.3 se observa que las películas dobles impurificadas nuevamente demostraron un comportamiento deficiente en términos de la densidad de corriente de corto circuito y voltaje a circuito abierto, lo cual nuevamente refleja la dificultad que tienen los electrones por 1) superar los defectos morfológicos y energéticos que se encuentran en la interfaz de la perovskita y el TiO<sub>2</sub>, 2) superar los defectos de la red cristalina de este último derivado de un mal ensamblaje de la primera y segunda capa -dislocaciones de mediano y largo alcance, por ejemplo-, 3) llegar hasta el FTO a pesar de la muy baja conductividad eléctrica del TiO<sub>2</sub> (incluso a 550°C), entre otros obstáculos. La influencia de las irregularidades morfológicas del TiO<sub>2</sub> en el depósito de la perovskita mixta es importante; a pesar de la cristalinidad óptima del óxido metálico a 550°C, sus propiedades electrónicas como una capa doble en conjunto con otros materiales (que también tienen sus propios defectos) ha resultado en un desempeño fotovoltaico pobre, aún más cuando está impurificado con los cationes trivalentes bajo estudio.

**Tabla 3.6.3.** Parámetros fotovoltaicos de celdas solares híbridas con capas compactas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificado (T<sub>it</sub>= 550°C).

Tipo de capa compacta doble	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	0.956	0.874	47.443	0.397
TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	0.634	0.811	47.888	0.246
TiO <sub>2</sub> /0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	0.524	0.816	53.885	0.231
TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	0.552	0.880	50.981	0.248
0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	0.578	0.874	53.778	0.271
0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub>	0.633	0.823	49.699	0.259

Se ha observado que a altas temperaturas de tratamiento térmico el TiO<sub>2</sub> tiende a aglomerarse y formar cúmulos que disminuyen su área superficial, lo cual es perjudicial para el depósito de películas mesoporosas y otras aplicaciones como la fotocatalisis. En el caso de películas delgadas, podría ocurrir la segregación de la segunda capa en zonas delimitadas por fronteras que definen áreas menores que a 450°C, sumado al efecto del sol-gel precursor con características reológicas inadecuadas para el tipo de depósito que se desea. En estas circunstancias podría haber una recombinación superficial tal que se pierden muchos pares electrón-hueco por su captura en defectos que, aunque podrían ser mínimos en cantidad -por la sustitución del catión Ti<sup>3+</sup> por Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup>-, el contacto físico entre la perovskita y el TiO<sub>2</sub> disminuye los efectos positivos que podría tener la incorporación de este tipo de cationes en las celdas solares híbridas en consideración. Además, a 550°C los cationes trivalentes se difunden con mayor energía a lugares más apartados de la superficie del TiO<sub>2</sub>, lo que dificulta la mejor transferencia de cargas provenientes de la perovskita.

En la Figura 3.6.5b se grafican los parámetros normalizados de desempeño fotovoltaico de celdas solares híbridas (mostrados en la Tabla 3.6.3) con capas compactas dobles de TiO<sub>2</sub> impurificado (T<sub>tr</sub>= 550°C). Se observa nuevamente que la mejor eficiencia de conversión se logra con una capa doble de TiO<sub>2</sub> sin impurificar, lo cual se debe principalmente a las (mucho) mejores características de la segunda capa y de su ensamblaje con la primera. Asimismo, las comparaciones de la Figura 3.6.6 demuestran que los efectos de agregar una segunda capa compacta, aumentar la temperatura de tratamiento térmico e impurificar con los cationes trivalentes bajo el método empleado en este trabajo son generalmente impredecibles.



**Figura 3.6.6.** Comparación de parámetros fotovoltaicos de celdas solares con distintos tipos de capas compactas. (a) Densidad de corriente de corto circuito, (b) voltaje a circuito abierto, (c) factor de llenado y (d) eficiencia de conversión de energía.

En conjunto con las observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido así como la conductividad por dos puntas, las densidades de corriente producidas por las celdas solares se han visto severamente limitadas por los prominentes defectos morfológicos de las capas compactas de TiO<sub>2</sub>, siendo muy considerable la presencia de orificios que permiten el contacto directo entre la perovskita mixta y el FTO provocando, a su vez, la recombinación de pares electrón-hueco a niveles preocupantes.

Asimismo, la conductividad eléctrica de las películas delgadas es significativamente baja, lo que limita aún más el potencial real de las celdas solares fabricadas mediante los métodos

expuestos en este trabajo. Se debe considerar también al poco reproducible depósito de las soluciones precursoras de la perovskita mixta, el cual depende, entre otros, de la calidad de la superficie del TiO<sub>2</sub>. Mediante observaciones experimentales, el depósito directo de la perovskita sobre las capas compactas de TiO<sub>2</sub> se caracterizó por una cantidad importante de fronteras morfológicas y sitios del sustrato sin capa activa, lo que redujo aún más el desempeño de las celdas solares. Además, una de las características reportadas de la perovskita -mixta o no- es su particular coloración después de su depósito y tratamiento térmico (negra o gris muy oscura), lo que es señal de una absorción de radiación aceptable; en este caso se obtuvieron depósitos de perovskita mixta de color rojo-café oscuro, lo que podría resultar de la dificultad que tienen los átomos presentes en este material por formar una estructura cristalina de largo alcance en una superficie muy rugosa y caracterizada por huecos y trazas de material orgánico calcinado.

Se ha explorado la impurificación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con una amplia variedad de elementos químicos, ya sea individualmente o en conjunto. Su incorporación en dispositivos fotovoltaicos, particularmente en celdas solares sensibilizadas con colorante, ha producido muchos resultados. Sin embargo, su estudio en celdas solares de perovskita no es tan avanzado debido al -relativamente- reciente descubrimiento de estos materiales semiconductores como excelentes absorbedores de radiación y generadores de portadores de carga. En la Tabla etc11. se muestran los parámetros fotovoltaicos de celdas solares de perovskita reportadas con películas de TiO<sub>2</sub> (impurificado). Cabe hacer notar que el número de reportes en este tema todavía es limitado, además del hecho de que aún falta mucho por aprender de estos dispositivos en todas las capas que los componen.

**Tabla 3.6.4.** Parámetros fotovoltaicos reportados de celdas solares de perovskita con capas de TiO<sub>2</sub> impurificadas.

Ion	Referencia	Impurificación	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
Al <sup>3+</sup>	Pathak y col. (14)	Sin	16.04	1.06	0.66	11.13
		0.3% mol	20.00	1.07	0.65	13.80
Mg <sup>2+</sup>	Wang y col (61)	Sin	17.31	0.98	0.54	9.16
		Mg/Ti de 0.10 <sup>†</sup>	18.34	1.08	0.62	12.28
Nb <sup>5+</sup>	Kim y col. (59) <sup>+</sup>	Sin	18.10	0.95	0.71	12.20
		Nb/Ti de 0.5% <sup>‡</sup>	18.70	0.99	0.72	13.40
Y <sup>3+</sup>	Qin y col. (60) <sup>+</sup>	Sin	15.80	0.94	0.70	10.50
		0.5% <sup>*</sup>	18.10	0.95	0.66	11.20
Zr <sup>4+</sup>	Nagaoka y col. (58)	Sin	14.10	0.90	0.62	8.10
		Zr/Ti de 5% <sup>†</sup>	14.90	0.96	0.69	9.80

<sup>+</sup> Capas mesoporosas, no compactas

<sup>†</sup> Relación molar

<sup>‡</sup> Porcentaje atómico

<sup>\*</sup> No especificado

En la Tabla 3.6.4 se muestran los parámetros fotovoltaicos de algunas celdas solares de perovskita reportadas, mientras que en la Tabla 3.6.5 se resumen los resultados obtenidos con las celdas solares de perovskita fabricadas con las capas compactas desarrolladas en este trabajo.

**Tabla 3.6.5.** Resumen de los resultados de las celdas solares de perovskita con capas individuales y dobles de TiO<sub>2</sub>.

Tipo de película de TiO <sub>2</sub>	Características	Comentarios
Individuales	Se logró producir el efecto fotovoltaico, sin embargo hubo pérdidas de corriente eléctrica debido al bloqueo ineficiente de huecos (electrónicos) por parte de las capas de TiO <sub>2</sub> . Se obtuvo el mejor desempeño con una capa individual impurificada con Al <sup>3+</sup> al 1.0% mol.	Se observa una correlación directa entre la morfología de las capas compactas y el desempeño fotovoltaico. Las capas dobles sin impurificar tuvieron la menor densidad de defectos morfológicos, sin embargo su baja conductividad eléctrica restringió la cantidad de corriente recolectada. El efecto del Al <sup>3+</sup> al 1.0% mol en la superficie de la capa individual pudo haber facilitado la transferencia de electrones a través de la interfaz perovskita-TiO <sub>2</sub> .
Doble	El uso de la capa sin impurificar resultó en las mayores eficiencias de conversión, principalmente por la mayor corriente recolectada. Los factores de llenado de las celdas con capas de 550°C fueron mejores que a 450°C.	

## Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) de 31 nm de espesor mediante el método sol-gel, las cuales fueron depositadas por el método de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) en sustratos de vidrio con y sin recubrimiento de óxido de estaño impurificado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés). Debido a los defectos morfológicos observados (orificios y residuos de material orgánico) principalmente en el vidrio sin recubrimiento, se depositó una segunda capa de  $\text{TiO}_2$  bajo las mismas condiciones, lo cual disminuyó la densidad de imperfecciones pero también la conductividad eléctrica del material.

Por ello, se impurificaron las películas individuales y dobles con tres cationes trivalentes, el aluminio, hierro (III) y bismuto (III), los cuales fueron efectivamente incorporados en la red estructural del  $\text{TiO}_2$  -como se verificó a través de distintas técnicas de caracterización- logrando un aumento de casi 21 veces en la conductividad -respecto a la capa sin impurificar- con una capa compacta doble impurificada al 0.40% mol de hierro (III). Sin embargo, las películas impurificadas del segundo depósito se caracterizaron por tener una morfología irregular ya que se observaron redes discontinuas de material distribuidas por toda la primera capa, lo cual no se observó en la capa doble sin impurificar. Esto pudo deberse al mayor tiempo de almacenamiento a bajas temperaturas de las suspensiones precursoras impurificadas, lo cual afectó sus propiedades reológicas (viscosidad, principalmente).

Se obtuvo el mejor desempeño fotovoltaico con una celda solar fabricada con una sola capa impurificada al 1.0% mol de aluminio, lo cual pudo haber tenido su origen en factores morfológicos e interfaciales: una superficie con menor densidad de defectos, material mejor distribuido en todo el sustrato -que el de una capa doble- y mayor concentración de impurezas en la superficie, lo cual facilitó la transferencia de los electrones generados por la perovskita al reducir la cantidad de iones superficiales  $\text{Ti}^{3+}$  que actúan como centros de recombinación de cargas cuando se encuentran en cantidades considerables.

Los parámetros fotovoltaicos obtenidos en este trabajo permiten confirmar la importancia de la morfología y la conductividad eléctrica de la capa transportadora de electrones en el desempeño de las celdas solares de perovskita, particularmente en la densidad de corriente eléctrica y el factor de llenado. Las características del efecto fotovoltaico obtenido en los dispositivos propuestos orientan hacia futuros esfuerzos que deben encaminarse a mejorar el bloqueo de huecos electrónicos a través del desarrollo de capas compactas de  $\text{TiO}_2$  con (mucho) menores densidades de defectos, en particular de orificios que permiten el contacto directo entre el FTO, la perovskita y el P3HT.

## Observaciones para trabajo futuro

Como se ha observado en este trabajo, los problemas principales de las capas compactas de  $\text{TiO}_2$  radican en dos aspectos: alta densidad de huecos y muy baja conductividad eléctrica. En este sentido, se proponen los siguientes experimentos en busca de mejorar sustancialmente dichas características.

1. Realizar las siguientes modificaciones experimentales:
  - 1.1. Variar las concentraciones de las tres sustancias que componen al sol-gel precursor: tetraisopropóxido de titanio, HCl, isopropanol
  - 1.2. Variar la temperatura del sol-gel precursor y del sustrato
  - 1.3. Variar la velocidad de agitación en la preparación del sol-gel precursor
  - 1.4. Variar el programa de calentamiento del tratamiento térmico (secuencial, por ejemplo)

El resultado de estas modificaciones debe analizarse en principio con dos técnicas de caracterización: microscopía óptica y conductividad por dos (o cuatro) puntas. En caso de obtener mejores resultados que los obtenidos en este trabajo, se propone realizar caracterizaciones más detalladas (SEM, XRD u otras).

2. Cambiar la naturaleza química del sol-gel usando sustancias precursoras diferentes. Por ejemplo, explorar el uso de tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) en lugar del tetraisopropóxido de titanio, ácido nítrico o sulfúrico en lugar del clorhídrico, etanol o 1-propanol en lugar de isopropanol (que es 2-propanol), entre otros.

3. El método de depósito por spin-coating es sencillo e inmediato, sin embargo podría trabajarse con otras técnicas de depósito para obtener mejores películas delgadas: inmersión (o dip-coating), atomizado (spray), métodos hidrotérmicos, entre otros.

4. Se sugiere sintetizar y caracterizar a profundidad la película de perovskita mixta hasta obtener una reproducibilidad aceptable, aunque se sabe que es difícil trabajar con este material debido a su inestabilidad -en particular las perovskitas orgánico-inorgánicas-. Asimismo, es urgente el reemplazo del plomo por metales no tóxicos, lo cual requerirá de una investigación bibliográfica y experimental exhaustiva.

## Apéndice

### A1. Conceptos básicos

#### A1.1. Radiación solar

El Sol es la estrella más cercana a nuestro planeta, se formó hace 4,570 millones de años (68) y su masa de  $2 \times 10^{30}$  kg está compuesta principalmente por cerca de 71% de hidrógeno, 27.1% de helio y trazas de oxígeno, carbono, hierro, entre otros. Se estima que la temperatura en la cromósfera del Sol es cercana a los 5800 K y que emite en su superficie aproximadamente  $63.1 \times 10^6$  W/m<sup>2</sup>, de los cuales llegan  $1.366 \times 10^3$  W/m<sup>2</sup> (la llamada constante solar) justo afuera de la atmósfera terrestre (69). Esta cantidad de energía puede estimarse si se modela al Sol como un objeto que se comporta como un cuerpo negro, lo cual se logra a través de la integración de la ley de distribución de radiación de Planck desde cero a infinito dando como resultado la ecuación A1.1 (70):

$$\dot{W}_{sol} = \frac{2\pi^5 f}{15c^2 h^3} (k_B T_s)^4, \quad (A1.1)$$

donde  $f$  es un factor geométrico que representa al ángulo formado por el Sol visto desde la Tierra (igual a  $2.1530 \times 10^{-5}$ ),  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-23}$  J/K),  $T_s$  la temperatura del Sol,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s) y  $h$  la constante de Planck ( $6.6262 \times 10^{-34}$  J s). Por ejemplo, si en la ecuación A1.1 se introducen los valores de las constantes y una temperatura de 5800 K se obtiene una irradiancia espectral de 1,379.37 W/m<sup>2</sup>, la cual difiere un 0.98% de la constante solar.

La radiación que llega a la superficie de la Tierra es, sin embargo, menor a 1,366 W/m<sup>2</sup>, debido a dos fenómenos que ocurren en la atmósfera: absorción y dispersión, los cuales se llevan a cabo gracias a la presencia de elementos químicos gaseosos y partículas que caracterizan el estado óptico de la atmósfera. La proporción en la que ocurre uno u otro proceso depende de la composición de la atmósfera, así como de la longitud de onda o porción del espectro electromagnético que incide sobre un área en particular (71). Así, incluso en un día despejado y con el Sol ubicado en el cénit (exactamente por encima del observador), la irradiancia llega a ser cercana a los 1,000 W/m<sup>2</sup>, por lo que se ha tomado este valor como referencia para realizar mediciones estandarizadas en condiciones específicas.

La Sociedad Americana para el Muestreo y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) acordó en 1982 la publicación de datos estandarizados de irradiancia espectral, los cuales se han revisado bajo distintas denominaciones, por ejemplo, la edición ASTM G173-03 de 2003 o la ASTM G197-08 de 2008 (70). Por convención, el conjunto de datos que se toman afuera de la atmósfera se han denominado AM0 (de *Air Mass* o masa de aire), aquellos en donde el Sol se encuentra en el cénit y con un cielo despejado corresponden a mediciones AM1 (1 masa de aire) y aquellos en donde la radiación es absorbida 1.5 veces respecto a la radiación absorbida por 1 masa de aire son AM1.5 (que corresponde al ángulo cénit estándar de 48.19°).

En la Figura A1.1 se ilustran los espectros de radiación de cuerpo negro a 5800 K y el estándar ASTM G173-03 AM1.5, el cual es la referencia en las mediciones certificadas de dispositivos de conversión de energía solar.

---

**Figura A1.1.** Espectro de radiación de cuerpo negro a 5800 K y estándar AM1.5.

La integración del espectro solar estándar ASTM G173-03 AM1.5 a lo largo de todas las longitudes de onda de la Figura A1.1 permite conocer la cantidad total de energía recibida en la superficie de la Tierra por metro cuadrado, siendo igual a  $1000.37 \text{ W/m}^2$ ; de ésta,  $32.26 \text{ W/m}^2$  corresponden a la zona ultravioleta (280 nm-380 nm),  $534.44 \text{ W/m}^2$  a la zona visible (380 nm-780 nm) y  $433.67 \text{ W/m}^2$  a la región infrarroja (780 nm-4000 nm), lo que en porcentaje se expresa como 3.23%, 53.43% y 43.35%, respectivamente, de donde se observa que la mayor parte de la energía se concentra en la zona visible.

La demanda energética mundial del año 2011 se calcula en 17,352.07 GW (72), mientras que se proyecta una demanda de 22,482.01 GW para el año 2035, lo que significa un aumento de 1.23% por año (73); por lo tanto, el consumo mundial de energía para el año 2016 sería de aproximadamente 18,445.80 GW. A pesar de su creciente aprovechamiento en conjunto con otras fuentes, ya sean fósiles o renovables, la energía solar tiene limitaciones que se deben considerar antes, durante y después de su implementación en conjuntos habitacionales, edificios, autopistas, entre otros. En principio, la energía solar se caracteriza por su baja densidad de flux (energía por unidad de área), por lo que se necesita tener superficies considerablemente amplias para satisfacer la demanda de ciudades enteras. Esta característica hace que los costos en materiales y en transporte usados para el traslado de las tecnologías de conversión se incrementen apreciablemente, sin embargo hay otros factores que intervienen en los costos (eficiencias de transformación, por ejemplo).

Otro aspecto que limita el aprovechamiento de la energía solar a gran escala es que su mayor disponibilidad se encuentra en regiones alejadas de los asentamientos humanos y en condiciones climáticas extremas -desiertos-, lo que implica el desarrollo de infraestructura adicional y, consecuentemente, los costos asociados aumentan. Además, el inconveniente en el que quizá se piensa inmediatamente es su intermitencia por las condiciones ambientales a las que se ve sujeta, ya que éstas influyen directamente en el rendimiento de los dispositivos conversores de energía (73).

### *A1.2. Materiales semiconductores*

Un átomo eléctricamente neutro tiene la misma cantidad de electrones y protones, los cuales se mantienen unidos mediante una fuerza electrostática que disminuye mientras mayor sea la distancia entre ellos. Esta separación da origen a la organización de los electrones en distintas regiones del espacio y en distintos niveles de energía (también llamados *orbitales* atómicos), los cuales pueden caracterizar la capacidad de un átomo para formar enlaces con otros átomos iguales o diferentes; los electrones que se encuentran en el nivel más alto de energía -pero aún enlazados al núcleo atómico- se llaman electrones de *valencia*, los cuales participan en la formación de dichas uniones o enlaces.

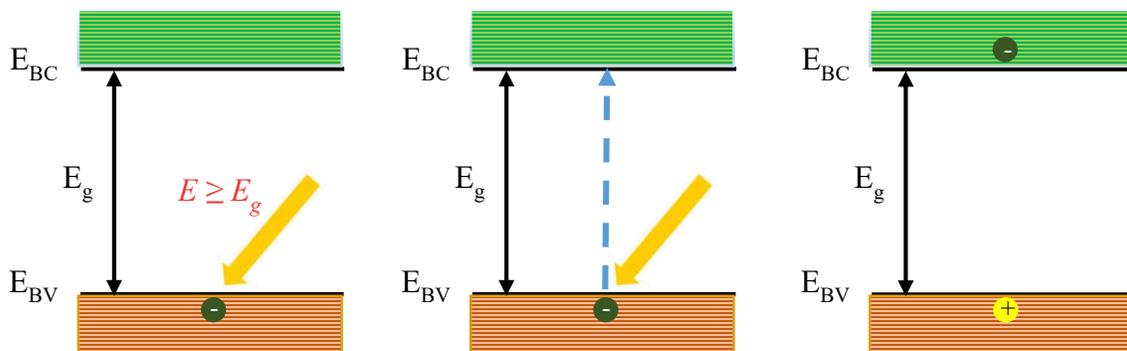
En la unión de dos átomos para formar una molécula los orbitales atómicos de los electrones de valencia se combinan para formar dos orbitales moleculares -en dos niveles de energía- en los cuales los electrones enlazantes pueden desplazarse bajo la atracción electrostática del núcleo de origen y del núcleo compartido. Asimismo, cuando muchos átomos se unen para formar un material sólido, los orbitales atómicos individuales se dividen para formar orbitales moleculares cuya energía se distribuye en niveles separados por pequeñas diferencias, es decir, como una escalera con peldaños distanciados por alturas muy pequeñas. Así, estos niveles forman una *banda* compuesta por “escalones” internos de energía permitida que los electrones pueden adquirir mediante estímulos externos.

Los electrones de valencia compartidos entre varios átomos tienen una energía que depende de las propiedades de los elementos en particular, así como de la fuerza con la que los núcleos los atraen. Estos electrones enlazados pueden tener niveles energéticos que se encuentran dentro del conjunto o banda de energías permitidas, también llamada *banda de valencia*. El electrón puede pasar de un nivel a otro mediante la absorción o emisión de energía, lo cual puede ocurrir a través de una variedad de mecanismos. Por lo tanto, es de esperar que todos los electrones de un material sometido a una temperatura de 0 K tengan una energía que se encuentre adentro de la banda de valencia, por lo que se dice que ésta se encuentra llena. En estas condiciones, el nivel de energía más alto ocupado por un electrón se llama *nivel de Fermi*.

Cuando un electrón enlazado tiene la energía más alta posible de la banda de valencia (es decir, se encuentra en el nivel máximo de ésta), es posible arrancarlo del enlace mediante la absorción de una cantidad adicional de energía para provocar su circulación a través de todo el material, es decir, provocar su *deslocalización* sin pertenecer a algún átomo en particular. Se dice entonces que el electrón ha sido promovido hacia la *banda de conducción*, la cual

también se caracteriza por tener niveles permitidos de energía que empiezan a partir de un valor mínimo. El electrón libre puede participar en la conducción de corriente eléctrica causada por una diferencia de potencial eléctrico y en la transferencia de energía térmica causada por una diferencia de potencial térmico, es decir, por un gradiente de temperatura. La magnitud de la cantidad de energía necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción -denominada *ancho de banda energética* o *band gap* en inglés- depende del compuesto en particular e incluso permite clasificar a los materiales en distintos tipos. En general, si el ancho de banda es de 0.5 eV a 3.0 eV, el material es un *semiconductor* y si es mayor a 3.0 eV es esencialmente un *aislante* (17). Si el *band gap* es de 0 a 0.5 eV se trata de un material *conductor*.

Cuando un electrón aumenta su energía hasta el grado de poder deslocalizarse en todo el volumen del material o, dicho en términos energéticos, cuando ocupa un lugar en el nivel mínimo de la banda de conducción, deja un espacio vacío en el enlace del que formó parte, el cual puede interpretarse como un *hueco* presente en éste que puede ser ocupado por otro electrón de energía correspondiente a un nivel determinado de la banda de valencia. Al hacerlo, este segundo electrón deja otro espacio vacío en su enlace original y así sucesivamente, lo que equivale conceptualmente al movimiento de partículas hipotéticas de carga *positiva* de igual magnitud que la del electrón pero en sentido contrario a éste. De esta forma, la promoción de un electrón a la banda de conducción causa la aparición de un hueco de carga positiva en la banda de valencia, como se ilustra en la Figura A1.2, en donde se aprecia la formación de un *par electrón-hueco*. La descripción cualitativa y cuantitativa de estas dos partículas es la base del funcionamiento de los materiales semiconductores, por lo que la comprensión de su comportamiento bajo distintas condiciones es de importancia primordial.



**Figura A1.2.** Generación de electrones y huecos en materiales semiconductores.

En la mayoría de los semiconductores inorgánicos, los electrones de la banda de conducción pueden moverse libremente en todo el material tan sólo con absorber energía de magnitud igual al band gap. A pesar de ello, al inicio de la deslocalización del electrón se tiene una atracción de tipo electrostática (o de Coulomb) entre éste y el hueco de la banda de valencia,

la cual difiere en magnitud según el material en particular. En general, la fuerza de atracción entre el electrón y el hueco es pequeña para los semiconductores inorgánicos debido a su constante dieléctrica relativamente alta -la cual indica un grado considerable de apantallamiento efectivo de las cargas electrónicas-, a la deslocalización de los estados electrónicos y a interacciones débiles entre los electrones y al arreglo estructural de la red. Sin embargo, esta fuerza toma un valor considerablemente alto en semiconductores orgánicos, en los que ocurre la generación de pares electrón-hueco que demandan cantidades mayores de energía para su separación (74). Estos pares electrón-hueco fuertemente atraídos reciben el nombre de *excitones*.

Un semiconductor con electrones que pueden pasar del nivel máximo de la banda de valencia al nivel mínimo de la banda de conducción tan sólo por absorción de energía se dice que tiene un band gap *directo*. Por ejemplo, semiconductores como el arsenuro de galio (GaAs, band gap de 1.42 eV a 300 K), fosfuro de indio (InP, 1.35 eV), sulfuro de cadmio (CdS, 2.5 eV), óxido de zinc (ZnO, 3.35 eV), entre otros, tienen un band gap directo (75). Hay otro tipo de materiales semiconductores en los que no es suficiente con que sus electrones absorban energía igual al band gap para promoverlos de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo que se dice que tienen un band gap *indirecto*. En este caso, es necesario que los electrones ganen o pierdan impulso o *momentum* para que la transición ocurra, el cual debe ser suministrado o recibido, respectivamente, por la red estructural en forma de *fonones*, los cuales son vibraciones de la misma. Esto significa que los semiconductores con band gap indirecto tienen una absorción óptica más débil respecto a los que tienen un band gap directo, además de que las transiciones dependen más de la temperatura del material (17). Ejemplos de este tipo de semiconductores son el silicio (Si, 2.5 eV), germanio (Ge, 0.66 eV), antimonuro de aluminio (AlSb, 1.58 eV), sulfuro de plomo (PbS, 0.41 eV), entre otros (75).

Los materiales semiconductores cuya red cristalina no contiene impurezas se denominan *intrínsecos*: pueden tener defectos estructurales, pero no átomos diferentes a los que se indican en su fórmula química. En el caso contrario, es decir, cuando sí hay átomos diferentes, se trata de un semiconductor *extrínseco* o *impurificado*, el cual generalmente tiene propiedades de magnitud diferente respecto a las del material intrínseco. Hay dos tipos de impurezas: las *donadoras* y las *receptoras*.

a) Las impurezas donadoras son aquéllas que *donan* o ceden electrones a la red estructural o matriz que las contiene. Por ejemplo, en el caso del silicio, que se encuentra en el grupo IV de la tabla periódica, se tendrán impurezas donadoras si en su red se insertan átomos de los grupos V o VI como el fósforo o el azufre, respectivamente. El silicio tiene cuatro electrones de valencia en su nivel energético externo, por lo que puede enlazarse con cuatro átomos a su alrededor. En cambio, el fósforo tiene cinco electrones de valencia, sin embargo se encuentra en un ambiente químico en el que sólo puede enlazarse con cuatro átomos de silicio, por lo que tiene un electrón débilmente atraído hacia sí que puede absorber una cantidad relativamente pequeña de energía para liberarse de la atracción nuclear y así viajar por todo el arreglo cristalográfico, adquiriendo la posibilidad de contribuir a la conducción eléctrica y térmica. Cabe observar que, después de unirse con cuatro átomos de silicio y

perder el electrón restante, el átomo de fósforo todavía contiene quince protones en su núcleo, sin embargo ya sólo tiene catorce electrones: diez en las capas internas y cuatro compartidos con átomos de silicio. Es decir, tiene un protón más que el número total de electrones asociados, por lo que adquiere una carga neta positiva. Se dice entonces que el átomo de fósforo se ha ionizado positivamente con carga  $1+$ . Los materiales en los que predominan las impurezas donadoras son llamados semiconductores tipo  $n$ .

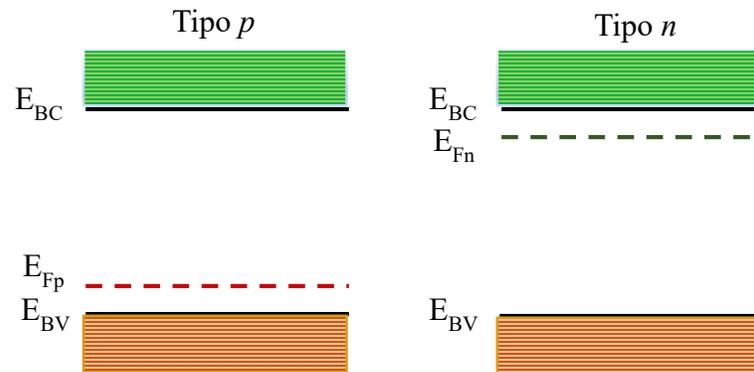
b) Las impurezas receptoras *reciben* o *aceptan* electrones de la red cristalina del semiconductor. De nueva cuenta para el caso de silicio, se tiene este tipo de impurezas si se le insertan átomos del grupo III de la tabla periódica como el boro, aluminio, galio, entre otros. El boro, por ejemplo, compartiría sus tres electrones de valencia para estabilizar su configuración electrónica, por lo que podría unirse con tres átomos de silicio para llevar a cabo este objetivo. Sin embargo, en el ambiente químico predominante de la red del silicio *tiene* que formar cuatro enlaces, por lo que *recibe* o *acepta* un electrón adicional y adquiere una carga neta igual a  $1-$ . Este electrón extra proviene de un enlace adyacente entre átomos de silicio, generando así un hueco en éste que puede dispersarse por toda la red y, en consecuencia, se produce una corriente de huecos que participa en la corriente eléctrica neta que circula por todo el material. Los materiales en los que predominan las impurezas receptoras son llamados semiconductores tipo  $p$ .

La adición de impurezas en los semiconductores intrínsecos tiene efectos importantes en la estructura energética de los mismos, principalmente en la posición del nivel de Fermi. Cuando un semiconductor intrínseco se encuentra a una temperatura mayor a  $0\text{ K}$ , los electrones de la banda de valencia tienen una mayor energía que les permite pasar de un nivel energético a otro (adentro de esta banda) mediante absorción de cantidades pequeñas de energía. Sin embargo, algunos de estos electrones adquieren una energía cinética que es suficiente para pasar a la banda de conducción. A estas temperaturas superiores habrá un cierto nivel energético para el cual se tenga un 50% de probabilidad de que sea ocupado por un electrón. Bajo estas condiciones, este nivel corresponde al nivel de Fermi, el cual se encuentra a la mitad de la distancia -energética- que hay entre la bandas de valencia y de conducción.

En los semiconductores extrínsecos tipo  $n$  hay una población importante de electrones débilmente “atados” que pertenecen a los átomos donadores, los cuales requieren de una pequeña cantidad de energía para liberarse de la atracción nuclear y, por lo tanto, circular a través de toda la red con la posibilidad de formar parte de una corriente eléctrica causada por una diferencia de potencial -eléctrico-. Es decir, la energía individual de todos estos electrones es tal que se necesita sólo de esa pequeña cantidad de energía para pasar al nivel mínimo de la banda de conducción, lo que se traduce en términos energéticos como una diferencia pequeña entre el nivel de Fermi del semiconductor y su banda de conducción. Asimismo, en los semiconductores tipo  $p$  existen iones cargados negativamente que mantienen al electrón extra fuertemente unido, tanto que es más difícil extraerlo del átomo ionizado -energéticamente- que llenar los huecos de los enlaces adyacentes mediante

sustituciones sucesivas de los electrones enlazados en la banda de valencia; en este caso, el nivel de Fermi se encuentra más cerca del nivel energético máximo de esta banda, como se ilustra en la Figura A1.3.

La impurificación con elementos donadores o receptores en grandes cantidades genera defectos estructurales -enlaces rotos o incompletos, fronteras de grano, entre otros- que se reflejan en estados localizados dentro de la banda de energía prohibida, los cuales intervienen en la generación de pares electrón-hueco de diversas formas.



**Figura A1.3.** Nivel de Fermi en semiconductores tipo p y n.

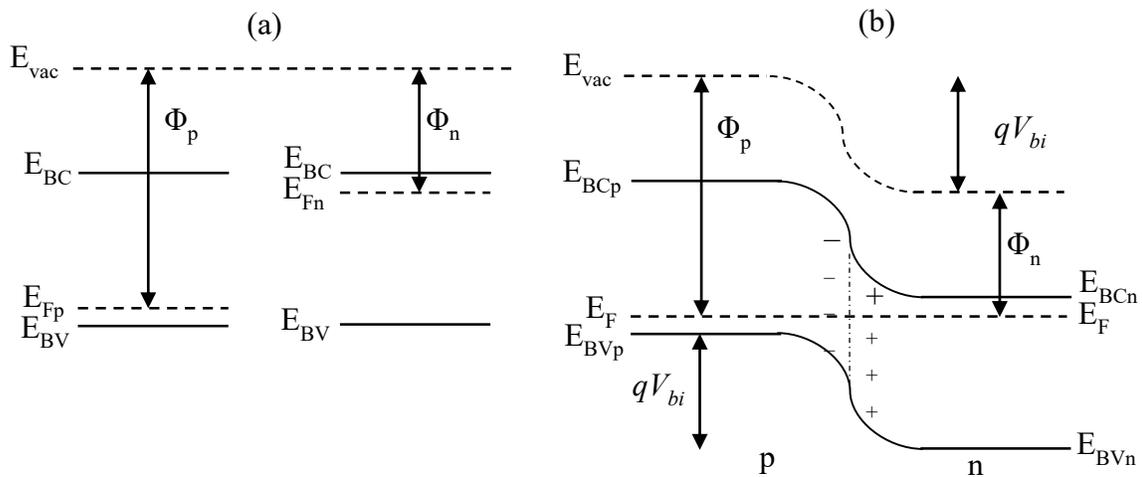
En el fenómeno de *recombinación* un electrón de la banda de conducción pierde total o parcialmente la energía previamente absorbida para volver a ocupar un lugar en los enlaces entre átomos, es decir, para regresar a la banda de valencia. Al suceder esto, la energía se emite en forma de radiación (en los espectros ultravioleta, visible o infrarrojo) o calor, el cual se disipa en toda la red cristalina. También puede pasar que el electrón de la banda de conducción pierda parte de su energía para localizarse en algún defecto estructural -como enlaces rotos-, en donde puede recuperar la energía faltante para regresar a la banda de conducción o quedarse fijo hasta la llegada de un hueco, perdiendo la energía extra que contiene para regresar a la banda de valencia. En ambos casos se dice que el electrón ha llegado a una *trampa*, la cual puede ser superficial o profunda, respectivamente.

### A1.3. Unión p-n

La estructura energética de los semiconductores aislados tipo n y p se caracteriza esencialmente por el nivel de las bandas de valencia y conducción, así como el nivel de Fermi, tal como se muestra en la Figura A1.3. Sin embargo, en una amplia variedad de dispositivos electrónicos que se usan en la actualidad este tipo de materiales no se emplean aislados, sino en conjunto a través de uniones metalúrgicas en las que ocurren fenómenos cuya comprensión ha dado origen a importantes avances tecnológicos que han hecho más cómoda la vida cotidiana.

Cuando dos materiales están aislados su *potencial químico* corresponde al nivel de Fermi, el cual, por ser diferente, genera la capacidad del intercambio de electrones entre ellos hasta que dicho potencial se iguala, es decir, hasta que ambos llegan al equilibrio. Cuando el otro material consiste en un semiconductor, ocurre una transferencia de cargas negativas y positivas que tiende a igualar el nivel de Fermi de ambos, siendo la diferencia en el tipo de cargas la fuerza que impulsa esta transferencia. En el caso concreto de la unión entre dos semiconductores tipo p y n (llamada *unión p-n*), el exceso de electrones que existe en este último causa su transporte hacia el semiconductor tipo p, en donde hay una muy pequeña cantidad de cargas *móviles* negativas a comparación de la mayor cantidad de huecos, los cuales a su vez emigran hacia el semiconductor tipo n para balancear el tipo de cargas en ambos materiales. Esta transferencia de portadores mayoritarios origina entonces una *corriente de difusión* a través de la unión p-n, la cual provoca la recombinación masiva de electrones y huecos para poder establecer el equilibrio del potencial químico de ambos materiales. Así, los gradientes o diferencias -de carga eléctrica, de presión, de temperatura, de energía, entre otros- son unas de las principales fuerzas impulsoras que operan en la naturaleza.

En la Figura A1.4 se ilustran los *diagramas de bandas* de semiconductores tipo p y n aislados y en contacto (17, 18).



**Figura A1.4.** Semiconductores tipo p y n (a) aislados y (b) en contacto bajo equilibrio térmico.

Una vez que la transferencia de electrones y huecos alcanza el equilibrio en ambos materiales se llega a la igualdad del nivel de Fermi, lo cual genera un doblamiento de bandas que da como resultado un potencial integrado ( $V_{bi}$ , *built-in potential*) o *barrera de potencial* en la unión metalúrgica igual a la diferencia del nivel de Fermi de los dos semiconductores *respecto al vacío* o, también, igual a la diferencia del nivel de la banda de conducción (o valencia) del semiconductor tipo p y de la banda de conducción del material tipo n.

Inmediatamente después de que los semiconductores p y n se ponen en contacto, ocurre el intercambio de cargas móviles (electrones y huecos) hasta llegar al equilibrio, sin embargo,

en la zona más cercana a la unión metalúrgica hay una región -que abarca a los dos materiales- en la que aparece un campo electrostático originado por la presencia de cargas *fijas* positivas y negativas, las cuales corresponden a los cationes donadores del semiconductor tipo n y a los aniones receptores del semiconductor tipo p, respectivamente (en la Figura A1.4b se representan con los signos - y + cercanos a la unión). Este campo limita la difusión de electrones del lado n hacia el material tipo p y de huecos del lado p hacia el material tipo n una vez que se ha establecido el equilibrio, sin embargo, hay algunos portadores de carga que tienen la energía suficiente como para sobrepasar este campo. Asimismo, este campo electrostático permite que los electrones del lado p logren pasar la unión y lleguen al lado n, ocurriendo el efecto contrario con los huecos del material tipo n (los cuales pasan al lado p). De esta forma, aparece otro tipo de corriente eléctrica llamada *corriente de deriva*, la cual actúa en sentido contrario a la corriente de difusión (o de recombinación), no obstante, en el estado de equilibrio no hay circulación de corriente neta en el dispositivo.

La corriente de difusión es energéticamente desfavorable debido a que los electrones de la banda de conducción del semiconductor tipo n necesitan absorber cierta cantidad de energía -térmica, en este caso- igual a la altura de la barrera para alcanzar el nivel energético de la banda de conducción del semiconductor tipo p. Sin embargo, esta transferencia es favorable desde el punto de vista de la entropía del sistema debido a que los electrones y huecos se mueven desde regiones de alta a baja concentración (18).

La unión p-n sirve como un dispositivo rectificador de corriente eléctrica: controla el paso hacia uno u otro lado de la unión. Asimismo, es posible modificar el equilibrio de la unión en oscuridad mediante varias formas, una de ellas es aplicando una diferencia de potencial eléctrico (o voltaje) en terminales conectadas a los semiconductores tipo p y n.

La descripción detallada de los fenómenos básicos que ocurren en la unión p-n es esencial para la comprensión del funcionamiento de dispositivos electrónicos como los transistores, diodos emisores de luz (LED), celdas solares, entre otros. Se recomienda la revisión de los conceptos y procesos explicados por Archer y colaboradores (18).

## A2. Comparación de métodos de cálculo de band gap

En la Sección 3.4 del Capítulo 3, Resultados y análisis, se ilustran las observaciones correspondientes a la caracterización óptica de las películas individuales y dobles de TiO<sub>2</sub> con y sin impurificación, a partir de la cual es posible determinar un parámetro importante en materiales semiconductores, el llamado ancho de banda de energía o band gap. En la Sección 3.4 se emplearon gráficas de absorción óptica [definida como  $Abs = -\log_{10}(T)$ , donde  $T$  es la transmitancia expresada en forma fraccional] en función de la energía fotónica para determinar el band gap, sin embargo resulta de interés comparar los valores así obtenidos con los calculados a través de otros métodos. En las Tablas A2.1 y A2.2 se muestra el ancho de banda energética obtenido con otros cuatro métodos diferentes: coeficiente de absorción ( $\alpha$ , calculado con las ecuaciones A2.1 -rigurosa- y A2.2 -no rigurosa-),  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ,  $(\alpha h\nu)^2$  (parámetros empleados en el método de Tauc para semiconductores de transición indirecta, que es el caso del TiO<sub>2</sub>, y directa) en función de  $h\nu$  y la ubicación del pico máximo en la emisión fotoluminiscente del TiO<sub>2</sub>.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (A2.1)$$

**Tabla A2.1.** Band gap calculado a través de diferentes métodos ( $\alpha$  riguroso).

	Característica	Método de cálculo de band gap (eV)			
		Absorbancia Abs. vs $h\nu$	Coef. de abs. $\alpha$ vs $h\nu$	Tauc indirecto $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$	Tauc directo $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$
<b>Películas individuales a diferentes temperaturas (Tabla 3.4.1)</b>	150°C	3.33	4.05	4.01	4.10
	250°C	3.47	4.03	3.97	4.08
	350°C	3.45	4.08	4.03	4.11
	450°C	3.56	4.03	4.02	4.08
	550°C	3.44	4.05	4.02	4.08
	600°C	3.45	4.08	4.06	4.17
<b>Películas individuales impurificadas (Tabla 3.4.3)</b>	TiO <sub>2</sub> puro	3.54	4.05	3.98	4.08
	1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.70	4.00	3.98	4.07
	0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.58	3.98	3.91	4.06
	0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.68	4.00	3.99	4.09
<b>Películas dobles impurificadas (Tabla 3.4.6)</b>	TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.59	3.78	3.74	4.06
	TiO <sub>2</sub> / 1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.60	3.81	3.77	3.99
	TiO <sub>2</sub> / 0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.57	3.76	3.73	4.06
	TiO <sub>2</sub> / 0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.63	3.81	3.78	3.98
	0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> / 0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.61	3.76	3.74	4.00
	0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub>	3.56	3.76	3.75	4.00

**Tabla A2.1 (cont).** Band gap calculado a través de diferentes métodos ( $\alpha$  riguroso).

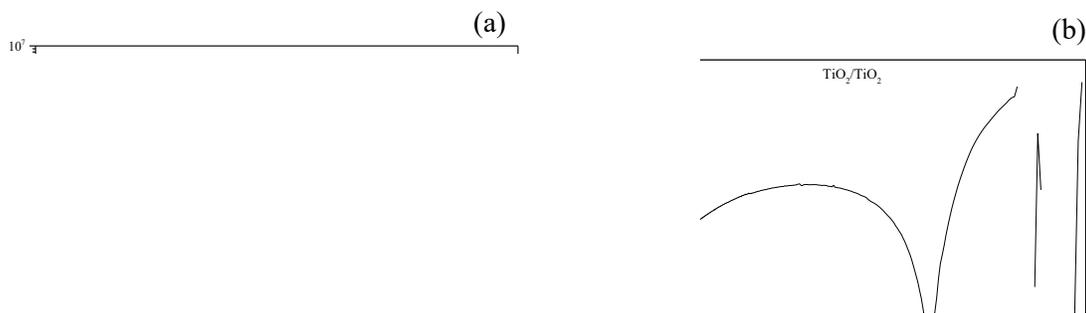
	Característica	Fotoluminiscencia	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_{\max}$ (eV)
Películas individuales a diferentes temperaturas	150°C	-	-
	250°C	-	-
	350°C	-	-
	450°C	-	-
	550°C	-	-
	600°C	-	-
Películas individuales impurificadas (Figura 3.4.8a)	Vidrio	380	3.26
	TiO <sub>2</sub> puro	375	3.31
	1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	373	3.32
	0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	377	3.29
	0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	376.5	3.29
Películas dobles impurificadas (Figura 3.4.10a)	TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	374.5	3.31
	TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	372.5	3.33
	TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	377	3.29
	TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	370	3.35
	0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	372	3.33
	0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	373.5	3.32

*Coefficiente de absorción calculado de forma no rigurosa*

En la Tabla A2.2 se muestra el band gap determinado para cada tipo de capa compacta de TiO<sub>2</sub> utilizando gráficas con el coeficiente de absorción calculado de forma no rigurosa con la ecuación A2.2, tal y como lo reportan Wang y colaboradores (61):

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (\text{A2.2})$$

Este parámetro así calculado tiene incidencia directa en la determinación del band gap a través de las gráficas de  $\alpha$  en función de la energía fotónica así como en los métodos de Tauc directo e indirecto, no obstante los valores de band gap de la columna de absorbancia vs.  $h\nu$  no cambian respecto a los de la Tabla A2.1 (tampoco los de fotoluminiscencia).



**Figura A2.1.** Determinación del band gap de TiO<sub>2</sub> en película (a) individual y (b) doble utilizando el coeficiente de absorción no riguroso.

**Tabla A2.2.** Band gap calculado a través de diferentes métodos ( $\alpha$  no riguroso).

	Característica	Método de cálculo de band gap (eV)			
		Absorbancia Abs. vs $h\nu$	Coef. de abs. $\alpha$ vs $h\nu$	Tauc indirecto $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$	Tauc directo $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$
Películas individuales a diferentes temperaturas	150°C	3.33	-	3.26	3.95
	250°C	3.47	-	3.36	3.98
	350°C	3.45	-	3.20	3.97
	450°C	3.56	-	3.21	4.00
	550°C	3.44	-	3.21	3.95
	600°C	3.45	-	3.17	3.96
Películas individuales impurificadas	TiO <sub>2</sub> puro	3.54	-	3.19	3.93
	1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.70	-	3.42	3.98
	0.40% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.58	-	3.39	3.95
	0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.68	-	3.34	3.97
Películas dobles impurificadas	TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.59	3.37	3.39	3.99
	TiO <sub>2</sub> /1.0% Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.60	3.32	3.41	3.92
	TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.57	3.29	3.35	3.93
	TiO <sub>2</sub> /0.05% Bi <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.63	3.42	3.43	3.90
	0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	3.61	3.36	3.39	3.96
	0.4% Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.56	3.30	3.38	3.91

## Referencias

1. Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* 1972, 238, 37-38.
2. Hagfeldt, A., Grätzel, M., "Molecular photovoltaics", *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 269-277.
3. Grätzel, M., "Photoelectrochemical cells", *Nature* 2001, 414, 338-344.
4. Roose, B., Pathak, S., Steiner, U., "Doping of TiO<sub>2</sub> for sensitized solar cells", *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 8326-8349.
5. Chen, X., Mao, S. S., "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications", *Chem. Rev.* 2007, 107, 2891-2959.
6. Park, H., Park, Y., Kim, W., Choi, W., "Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications", *J. Photochem. Photobiol. C* 2013, 15, 1-20.
7. Ardakani, H. K., "Electrical and optical properties of *in situ* 'hydrogen-reduced' titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation", *Thin solid films* 1994, 248, 234-239.
8. Wojciechowski, K., Saliba, M., Leijtens, T., Abate, A., Snaith, H. J., "Sub-150°C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency", *Energy Environment. Sci.* 2014, 7, 1142-1147.
9. Paxton, A. T., Thien-Nga, L., "Electronic structure of reduced titanium dioxide", *Phys. Rev. B* 1998, 57, 1579-1584.
10. Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-gel science*, Academic Press Elsevier, 1990.
11. Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, D. D., "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications", *Appl. Catal. B-Environ.* 2006, 63, 60-67.
12. Yoo, K., Choi, H., Dionysiou, D. D., "Ionic liquid assisted preparation of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles", *Chem. Commun.* 2004, 2000-2001.
13. Takahashi, Y., Matsuoka, Y., "Dip-coating of TiO<sub>2</sub> films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>-diethanolamine-H<sub>2</sub>O-i-PrOH system", *J. Mater. Sci.* 1988, 23, 2259-2266.
14. Pathak, S. K., Abate, A., Ruckdeschel, P., Roose, B., Gödel, K. C., Vaynzof, Y., Santhala, A., Watanabe, S.-I., Hollman, D. J., Noel, N., Sepe, A., Wiesner, U., Friend, R., Snaith, H.

J., Steiner, U., “Performance and stability enhancement of dye-sensitized and perovskite solar cells by Al doping of TiO<sub>2</sub>”, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 6046-6055.

15. Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R., “Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces”, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9842-9850.

16. Leijtens, T., Eperon, G. E., Pathak, S., Abate, A., Lee, M. M., Snaith, H. J., “Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-superstructured organometal trihalide perovskite solar cells”, *Nat. Commun.* 2013, 4, 1-8.

17. Nelson, J., “The physics of solar cells”, Imperial College Press, 2004.

18. Archer, M. D., “The past and present”, in *Clean electricity from photovoltaics*, Series on photoconversion of solar energy, Vol. 1. Imperial College Press, 2001.

19. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., “Solar cell efficiency tables (version 45)”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2015, 23, 1-9.

20. Pochettino, A., “Sul comportamento foto-elettrico dell’ antracene”, *Acad. Lincei Rendiconti* 1906, 15, 355-363.

21. Volmer, M., “Die verschiedenen lichtelektrischen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung”, *Ann. Physik* 1913, 40, 775-796.

22. Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid, A. G., “Electrical conductivity in doped polyacetylene”, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098-1101.

23. Halls, J. J. M., Friend, R. H., “Organic photovoltaic devices”, in *Clean electricity from photovoltaics*, Series on photoconversion of solar energy, Vol. 1. Imperial College Press, 2001.

24. Tang, C. W., “Two-layer organic photovoltaic cell”, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, 183-185.

25. Dyer-Smith C., Nelson, J., “Organic solar cells” in *Solar cells: Materials, manufacture and operation*, 2nd edition, Academic Press Elsevier, 2013.

26. Hosoya, M., Oooka, H., Nakao, H., Mori, S., Gotanda, T., Shida, N., Saito, M., Nakano, Y., Todori, K., “Module development for polymer solar cells”, abstract O-PV-6-2, Grand Renewable Energy Conference, Tokio, July 2014; 21-37.

27. Desilvestro, J., Grätzel, M., Kavan, L., Moser, J., Augustynski, J., “Highly efficient sensitization of titanium dioxide”, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2988-2990.
28. Hagfeldt, A., Cappel, U. B., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., Gibson, E. A., “Dye-sensitized photoelectrochemical cells” in *Solar cells: Materials, manufacture and operation*, 2nd edition, Academic Press Elsevier, 2013.
29. Hara, K., Arakawa, H., “Dye-sensitized solar cells”, in *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley & Sons, 2005.
30. Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B., Sinke, W. C., “Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges”, *Science* 2016, 352, aad4424 1-10.
31. Komiya R., Fukui, A., Murofushi, N., Koide, N., Yamanaka, R., Katayama, H., “Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye-sensitized solar cell module”, *Technical Digest, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Fukuoka, November 2011: 2C-5O-08.
32. Tanabe, N., “Dye-sensitized solar cell for energy harvesting applications”, *Fujikura Technical Review* 2013: 109-113.
33. Ozawa, H., Okuyama, Y., Arakawa, H., “Dependence of the efficiency improvement of black-dye-based dye-sensitized solar cells on alkyl chain length of quaternary ammonium cations in electrolyte solutions”, *ChemPhysChem* 2014, 15, 1201-1206.
34. Stoumpos, C. C., Kanatzidis, M. G., “The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors”, *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2791-2802.
35. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells”, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050-6051.
36. Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W., Park, N.-G., “6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell”, *Nanoscale* 2011, 3, 4088-4093.
37. Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H., Moser, J. E., Grätzel, M., Park, N.-G., “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%”, *Sci. Rep.* 2012, 2, 1-7.
38. Green, M. A., Ho-Bailie, A., Snaith, H. J., “The emergence of perovskite solar cells”, *Nature Photonics* 2014, 8, 506-514.

39. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T., Snaith, H. J., “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites”, *Science* 2012, 338, 643-646.
40. Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.-b., Duan, H.-S., Hong, Z., You, J., Liu, Y., Yang, Y., “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells”, *Science* 2014, 345, 542-546.
41. Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I., “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange”, *Science* 2015, 348, 1234-1237.
42. Mapa de eficiencias de conversión fotovoltaica del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) de los Estados Unidos de América. Consultado en mayo de 2016. [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).
43. Topsøe, H., “Krystallographisch-chemische untersuchungen homologer verbindungen”, *Zeitschrift für Kristallographie* 1884, 8, 246-296.
44. Mitzi, D., (interviewed by Loo, L. and Patel, P.) “Perovskite photovoltaics: David Mitzi addresses the promises and challenges”, *MRS Bulletin* 2015, 40, 636-637.
45. Shirwadkar, U., van Loef, E. V. D., Hawrami, R., Mukhopadhyay, S., Glodo, J., Shah, K. S., “New promising scintillators for gamma-ray spectroscopy: Cs(Ba,Sr)(Br,I)<sub>3</sub>”, *IEEE NSS/MIC Conference* 2011, 1583-1585.
46. Hesse, S., Zimmermann, J., von Seggern, H., Ehrenberg, H., Fuess, H., Fasel, C., Riedel, R., “CsEuBr<sub>3</sub>: Crystal structure and its role in the photoestimulation of CsBr:Eu<sup>2+</sup>”, *J. Appl. Phys.* 2006, 100, 083506-1-5.
47. Horowitz, A., Amit, M., Makovsky, J., Dor, L. B., Kalman, Z. H., “Structure types and phase transformations in KMnCl<sub>3</sub> and TlMnCl<sub>3</sub>”, *J. Solid State Chem.* 1982, 43, 107-125.
48. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., Seok, S. I., “Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells”, *Nano Lett.* 2013, 13, 1764-1769.
49. Tanaka, K., Takahashi, T., Ban, T., Kondo, T., Uchida, K., Miura, N., “Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>” *Solid State Commun.* 2003, 127, 619–623.

50. D’Innocenzo, V., Grancini, G., Alcocer, M. J. P., Kandada, A. R. S., Stranks, S. D., Lee, M. M., Lanzani, G., Snaith, H. J., Petrozza, A., “Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites”, *Nature Commun.* 2014, 5, 3586.
51. Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D., Kanatzidis, M. G., “Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties”, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 9019–9038.
52. Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A., Snaith, H. J., “Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber”, *Science* 2013, 342, 341–344.
53. Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L., Huang, J., “Electron-hole diffusion lengths >175  $\mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals”, *Science* 2015, 347, 967–970.
54. Lin, Q., Armin, A., Burn, P. L., Meredith, P., “Organohalide perovskites for solar energy conversion”, *Acc. Chem. Res.* 2016, 49, 545-553.
55. Miyano, K., Tripathi, N., Yanagida, M., Shirai, Y., “Lead halide perovskite photovoltaic as a model p-i-n diode”, *Acc. Chem. Res.* 2016, 49, 303-310.
56. Gray, J. L., “The Physics of the Solar Cell”, in *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley & Sons, 2005.
57. Pazos-Outón, L. M., Szumilo, M., Lamboll, R., Richter, J. M., Crespo-Quesada, M., Abdi-Jalebi, M., Beeson, H. J., Vrucinic, M., Alsari, M., Snaith, H. J., Ehrler, B., Friend, R. H., Deschler, F., “Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells”, *Science* 2016, 351, 1430-1433.
58. Nagaoka, H., Ma, F., deQuilettes, D. W., Vorpahl, S. M., Glaz, M. S., Colbert, A. E., Ziffer, M. E., Ginger, D. S., “Zr incorporation into  $\text{TiO}_2$  electrodes reduces hysteresis and improves performance in hybrid perovskite solar cells while increasing carrier lifetimes”, *J. Phys. Chem. Lett* 2015, 6, 669-675.
59. Kim, D. H., Han, G. S., Seong, W. M. Lee, J.-W., Kim, B. J., Park, N.-G., Hong, K. S., Lee, S., Jung, H. S., “Niobium doping effects on  $\text{TiO}_2$  mesoscopic electron transport layer-based perovskite solar cells”, *ChemSusChem* 2015, 8, 2392-2398.
60. Qin, P., Domanski, A. L., Chandiran, A. K., Berger, R., Butt, H.-J., Dar, M. I., Moehl, T., Tetreault, N., Gao, P., Ahmad, S., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., “Yttrium-substituted nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  photoanodes for perovskite based heterojunction solar cells”, *Nanoscale* 2014, 6, 1508-1514.

61. Wang, J., Qin, M., Tao, H., Ke, W., Chen, Z., Wan, J., Qin, P., Xiong, L., Lei, H., Yu, H., Fang, G., “Performance enhancement of perovskite solar cells with Mg-doped TiO<sub>2</sub> compact film as the hole-blocking layer”, *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, 121104-121108.
62. Luu, C. L., Nguyen, Q. T., Ho, S. T., “Synthesis and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol-gel method”, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2010, 1, 015009.
63. Base de Datos de Radios Iónicos (BDRI) administrada por el Grupo de Simulación Atomística del Departamento de Materiales del Imperial College London, Reino Unido. Dirección web: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>. Consultada en junio de 2016.
64. Choudhury, B., Choudhury, A., “Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Mater. Chem. Phys.* 2012, 132, 1112-1118.
65. Niilisk, A., Moppel, M., Pärs, M., Sildos, I., Jantson, T., Avarmaa, T., Jaaniso, R., Aarik, J., “Structural study of TiO<sub>2</sub> thin films by micro-Raman spectroscopy”, *Cent. Eur. J. Phys.* 2006, 4, 105-116.
66. Manseki, K., Ikeya, T., Tamura, A., Ban, T., Sugiura, T., Yoshida, T., “Mg-doped TiO<sub>2</sub> nanorods improving open-circuit voltages of ammonium lead halide perovskite solar cells”, *RSC Adv.* 2014, 4, 9652-9655.
67. Briggs, D., Seah, M. P., “Practical surface analysis”, 2nd. edition, Vol. 1, John Wiley & Sons, 1990.
68. Bonanno, A., Schlattl, H., Paternò, L., “The age of the Sun and the relativistic corrections in the EOS”, *Astron. Astrophys.* 2002, 390, 1115-1118.
69. Stix, M., “The Sun, an Introduction”, 2nd edition, Springer, 2002.
70. Chen, C. J., “Physics of Solar Energy”, John Wiley & Sons, 2011.
71. Wieder, S., “An introduction to solar energy for scientists and engineers”, John Wiley & Sons, 1982.
72. International Energy Agency, “World Energy Outlook”, Paris, France, 2013.
73. Goswami, D. Y., “Principles of Solar Engineering”, 3rd. edition, CRC Press Taylor & Francis Group, 2015.
74. Clarke, T. M., Durrant, J. R., “Charge photogeneration in organic solar cells”, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6736-6767.

75. Sze, S. M., Ng, K. K., “Physics of semiconductor devices”, 3rd. edition, John Wiley & Sons, 2007.