



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA COMPACTA DE  
TiO<sub>2</sub> Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS  
CON COLORANTE**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

PRESENTA:

**María Dalia Marín Núñez**

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Antonio Esteban Jiménez González  
Instituto de Energías Renovables

COMITÉ TUTORIAL:

Dr. Aarón Sánchez Juárez  
Instituto de Energías Renovables

Dr. Guillermo Santana Rodríguez  
Instituto de Investigación en Materiales

Ciudad Universitaria, CDMX, mayo 2017



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.

---

---

*... usa el amor como un puente.*

*A mi madre, hermanas, Axl y Gus*

---

---

# AGRADECIMIENTOS

*“De eso se trata de coincidir con gente que te haga ver cosas que tú no ves.  
Que te enseñen a mirar con otros ojos.”*

Mario Benedetti.

- A la Universidad Nacional Autónoma de México que por medio del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) me dio la oportunidad de cursar el programa de estudios de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) y al Instituto de Ingeniería en Materiales (IIM) por permitirme el uso de sus instalaciones.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por los recursos económicos otorgados para la realización de esta tesis. De igual manera agradezco a la misma institución que a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol 2013-02) del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. P27 titulado “Desarrollo y fabricación de módulos de celdas solares de  $TiO_2$  sensibilizadas con colorante (DSSC) y puntos cuánticos (QDs), y de orgánicas fotovoltaicas (OPVs)”, y del proyecto 214352 de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales 2013 que proporcionaron los recursos económicos para la obtención de materiales y equipos utilizados en el proceso de experimentación y fabricación de las celdas solares sensibilizadas DSSC.
- Al M.C. Sergio Velazquez y a la I.Q. Ana Gabriela Gutiérrez por compartir su conocimiento en la fabricación de películas compactas de  $TiO_2$  por la técnica sol-gel con recubrimientos por inmersión, y la técnica de depósito por serigrafía.

- Al Ing. Rogelio Morán Elvira del IER-UNAM, por la realización de las mediciones de microscopía electrónica de barrido.
- A la M.C. María Luisa Ramón García del IER-UNAM por su apoyo en los análisis de difracción en rayos X.
- Al M.C. José Campos Álvarez por su guía en análisis de las curvas de fotorrespuesta y curvas *I-V* de la película compacta de *TiO<sub>2</sub>*.
- Al Ing. Oscar Gómez-Daza del IER-UNAM, por su ayuda en la realización de las mediciones de espectroscopia UV-Vis.
- Al Dr. Antonio Jiménez del IER-UNAM, al Dr. Aarón Sánchez Juárez y al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por aceptar ser parte de mi comité tutorial y por su guía a lo largo de la adquisición de conocimientos en el área de las celdas solares y realización de esta tesis.
- Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, a Diana Elizabeth Arias Calzadilla y a la Lic. María Esther Carrillo Espinosa, por su atención y orientación en los diversos trámites administrativos durante mi estancia en el posgrado.
- A Rodolfo Sabino, Fernando Robles, Alfredo García, Evelyn Huerta, Lilia Barrita, Raúl García, Jorge Zaldívar, Karina Portillo y Francisco Pedraza. Por su constante apoyo y amistad.

A todos y cada uno de ustedes.

¡Gracias totales!

## RESUMEN

La estructura de una celda tipo DSSC se basa en una unión de un electrodo de trabajo  $SnO_2:F/TiO_2^b/TiO_2^m/colorante/electrolito$  y un contraelectrodo  $Pt/SnO_2:F$ . La conversión de energía en las celdas DSSC se lleva a cabo en procesos diferentes, por un lado la absorción de los fotones, de la cual se hace cargo el colorante, mientras que el  $TiO_2^m$  se ocupa del transporte de carga. Para evitar el corto circuito que puede ocurrir cuando el electrolito  $I^-/I_3^-$  entra en contacto con la película conductora de  $SnO_2:F$ , se coloca entre la capa de  $TiO_2^m$  y  $SnO_2:F$ , una capa compacta y delgada denominada  $TiO_2^b$ . El presente trabajo de tesis se centra en la caracterización estructural, óptica y eléctrica de diferentes películas de  $TiO_2^b$  en función de; a) la concentración de reactivo precursor de isopropóxido de titanio, b) la concentración de HCl como catalizador de la hidrólisis y c) el número de inmersiones (espesor) en el proceso sol-gel. Además se determinó el tipo de contacto en la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$  mediante curvas  $I-V$ , donde se puede apreciar un contacto óhmico a través de dicha unión en función de la concentración del reactivo precursor y el espesor de la película de  $TiO_2^b$ . Así mismo, se preparó la película del semiconductor tipo n de  $TiO_2^m$  y se ensamblaron varias celdas solares DSSC. Estas celdas mostraron eficiencias de conversión  $\eta$  entre 5.21 y 5.98 %. La celda con mayor eficiencia correspondió a la que contenía una película de  $TiO_2^b$  preparada con una concentración de isopropóxido de titanio del 5 %, una concentración de HCl de 0.85 ml, dos recubrimientos sol-gel, un espesor de 33.1 nm y una conductividad eléctrica de  $3.8 \times 10^{-6} (\Omega cm)^{-1}$ , y sus parámetros de desempeño fueron los siguientes: corriente de corto circuito  $J_{cc} = 14.93$  mA, voltaje de circuito abierto  $V_{ca} = 0.71$  V, factor de llenado  $FF = 0.54$ , y eficiencia de conversión  $\eta = 5.98$  %.



# ÍNDICE GENERAL

<b>Índice de figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XV</b>
<b>1. Fuentes de producción de energía eléctrica</b>	<b>1</b>
1.1. Justificación . . . . .	4
1.2. Hipótesis . . . . .	5
1.3. Objetivos . . . . .	6
<b>2. Principios de Celdas Solares</b>	<b>9</b>
2.1. Unión p-n . . . . .	12
2.2. Unión metal-semiconductor . . . . .	16
2.3. Efecto Fotovoltaico . . . . .	22
2.4. Irradiancia Solar . . . . .	25
<b>3. Celdas solares sensibilizadas con colorante</b>	<b>27</b>
3.1. Semiconductor $\text{TiO}_2$ . . . . .	29
3.2. Colorante $Ru - N719$ . . . . .	30
3.3. Electrolito . . . . .	32
3.4. Película conductora transparente $\text{SnO}_2:\text{F}$ . . . . .	33
3.5. Capa catalizadora . . . . .	33
<b>4. Desarrollo experimental</b>	<b>35</b>
4.1. Síntesis de $\text{TiO}_2^b$ compacto por depósito químico sol-gel . . . . .	35
4.2. Síntesis de $\text{TiO}_2^m$ mesoporoso . . . . .	38
4.3. Elaboración del electrodo de trabajo . . . . .	39
4.4. Elaboración del contraelectrodo . . . . .	42
4.5. Ensamblado de una celda solar DSSC . . . . .	42
4.6. Técnicas analíticas . . . . .	43
4.6.1. Difracción de rayos X . . . . .	44
4.6.2. Espectrofotometría UV-vis . . . . .	45
4.6.3. Determinación de la fotoconductividad de la película de $\text{TiO}_2^b$ . . . . .	47
4.6.4. Determinación del tipo de contacto en la unión $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2^b$ . . . . .	48

4.6.5. Microscopia electrónica de barrido . . . . .	49
4.6.6. Caracterización de celdas solares sensibilizadas . . . . .	50
<b>5. Resultados</b>	<b>53</b>
5.1. Caracterización de películas compactas de $\text{TiO}_2^b$ . . . . .	53
5.1.1. Película compacta de $\text{TiO}_2^b$ elaborada con una concentración de isopropóxido de titanio de 5 % . . . . .	65
5.2. Caracterización de $\text{TiO}_2^m$ mesoporoso . . . . .	70
5.3. Caracterización de celdas solares sensibilizadas . . . . .	72
<b>6. Conclusiones</b>	<b>79</b>
<b>Anexos</b>	<b>83</b>
<b>A. Anexo I: PDF#21 – 1272 Anatase</b>	<b>85</b>
<b>Nomenclatura y Abreviaturas</b>	<b>89</b>
<b>Referencias</b>	<b>91</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.	Generación mundial de electricidad en los años 1995, 2005 y 2015 . . . . .	2
1.2.	Consumo de energía eléctrica mundial de 1995 a 2015 . . . . .	3
2.1.	Estructura de bandas para los diferentes tipos de semiconductores . . . . .	10
2.2.	Eficiencias de los diferentes tipos de celdas solares . . . . .	12
2.3.	Configuración de bandas de energía y diagrama de la energía potencial de la unión p-n	14
2.4.	Tipos de polarización en una unión p-n . . . . .	14
2.5.	Relación corriente-voltaje en una unión p-n. . . . .	15
2.6.	Diagrama de energías de contacto óhmico de la unión metal–semiconductor tipo n. . .	17
2.7.	Diagrama de energías de contacto óhmico de la unión metal–semiconductor tipo p. . .	18
2.8.	Diagrama de energías de contacto Schottky de la unión metal–semiconductor tipo n. .	19
2.9.	Diagrama de energías de contacto Schottky de la unión metal–semiconductor tipo p. .	20
2.10.	Diagrama de energías de la polarización directa e indirecta de la unión metal–semiconductor tipo n. . . . .	20
2.11.	Esquema J-V para un tipo de contacto óhmico y un contacto Schottky. . . . .	22
2.12.	Efecto fotovoltaico . . . . .	23
2.13.	Curva J-V característica de una celda solar bajo iluminación y en la oscuridad. . . . .	24
2.14.	Diagrama AM . . . . .	25
2.15.	Distribución espectral del Sol. . . . .	26
3.1.	Estructura y funcionamiento de una celda solar sensibilizada . . . . .	28
3.2.	Fases cristalinas del $TiO_2$ . . . . .	30
3.3.	Orbitales moleculares de frontera de la molécula de $Li_2$ . . . . .	31
3.4.	Esquema de transferencia de carga entre el electrolito, colorante y $TiO_2^m$ . . . . .	32
4.1.	Diagrama del proceso sol-gel para la formación de la película delgada de $TiO_2^b$ . . . . .	36
4.2.	Rampa de temperatura para la elaboración de película $TiO_2^b$ . . . . .	38
4.3.	Maquina de serigrafía ATMA-45PAB. . . . .	40
4.4.	Rampa de temperatura para la elaboración de $TiO_2^m$ . . . . .	41
4.5.	Electrodo de trabajo . . . . .	41
4.6.	Contraelectrodo de platino . . . . .	42
4.7.	Ensamblado de una celda solar DSSC . . . . .	43
4.8.	Funcionamiento de la técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasado.	45

4.9. Espectro electromagnético . . . . .	46
4.10. Diagrama del arreglo utilizado para medir la fotorrespuesta de la película de $TiO_2^b$ . . . . .	48
4.11. Arreglo para determinar el tipo de unión metal-semiconductor en la unión $SnO_2:F/TiO_2^b$ . . . . .	49
4.12. Diagrama de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. . . . .	50
4.13. Diagrama del equipo de medición $J-V$ . . . . .	51
5.1. Patrones de difracción de rayos x de las diferentes películas de $TiO_2^b$ con 3 recubrimientos, en fase anatasa. . . . .	54
5.2. Tamaño de cristal en función de la concentración de isopropóxido de titanio, de la película $TiO_2^b$ , con 3 recubrimientos. . . . .	55
5.3. Micrografías de la superficie y espesor de la película de $TiO_2^b$ correspondiente a una concentración de isopropóxido de titanio del 5 %, elaborada con 3 recubrimientos. . . . .	56
5.4. Espesores de película de $TiO_2^b$ depositada con 3 recubrimientos en función de la concentración de isopropóxido de titanio. . . . .	56
5.5. Gráficas de transmitancia, reflectancia especular, reflectancia difusa y relación entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón, de películas de $TiO_2^b$ , con tres recubrimientos por inmersión. . . . .	58
5.6. Relación entre los valores de la banda de energía prohibida y la concentración de isopropóxido de titanio en la película $TiO_2^b$ , depositadas con 3 recubrimientos. . . . .	59
5.7. Curvas de fotorrespuesta de la película de $TiO_2^b$ . . . . .	60
5.8. Relación entre la fotosensibilidad de la película de $TiO_2^b$ , y la concentración de isopropóxido de titanio. . . . .	61
5.9. Conductividad de la película $TiO_2^b$ en función de la concentración de isopropóxido de titanio elaborada con 3 recubrimientos. . . . .	61
5.10. (a) Gráfico I-V de las películas de $TiO_2^b$ y , (b) Relación $I - V$ correspondiente a la película de $TiO_2^b$ con una concentración de isopropóxido de titanio del 7 %, realizadas por sol-gel con 3 recubrimientos medidas en la oscuridad. . . . .	62
5.11. Diagrama de energías de contacto óhmico de la unión $SnO_2:F/TiO_2^b$ considerando al metal $SnO_2 : F$ como metal. . . . .	63
5.12. Diagrama de energías de contacto óhmico de la unión $SnO_2:F/TiO_2^b$ , semiconductor tipo n – semiconductor tipo n . . . . .	64
5.13. Patrón de difracción de rayos X para la película de $TiO_2^b$ elaborada utilizando una concentración de isopropóxido de titanio del 5 % y diferentes concentraciones de HCl. . . . .	65
5.14. Micrografías de la película de $TiO_2^b$ correspondiente a la concentración de isopropóxido de Ti = 5 % y 2 recubrimientos sol-gel. . . . .	66
5.15. Gráficas de transmitancia $TR$ , reflectancia especular $RE$ , reflectancia difusa $RD$ y relación entre el coeficiente de absorción y la energía, de las películas de $TiO_2^b$ con dos recubrimientos por inmersión y concentración de isopropóxido de titanio del 5 %. . . . .	67
5.16. Gráfico I-V de las películas de $TiO_2^b$ elaboradas con una concentración de isopropóxido de titanio del 5 % y HCl igual al 0.75, 0.85 y 1 ml, con 2 recubrimientos, medidas en la oscuridad. . . . .	68
5.17. Patrón de difracción de las nanopartículas de $TiO_2$ , pasta de serigrafía y película $TiO_2^m$ . . . . .	70
5.18. Estudio de espectrofotometría de la película de $TiO_2^m$ . . . . .	71

5.19. Curvas J-V de las celdas solares elaboradas con las diferentes películas $TiO_2^b$ . . . . .	72
5.20. Relación entre la $J_{cc}$ y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC. . . . .	73
5.21. Relación entre el $V_{ca}$ y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC. . . . .	74
5.22. Relación entre el $FF$ y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC. . . . .	75
5.23. Relación entre la $\eta$ y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC. . . . .	76



# ÍNDICE DE TABLAS

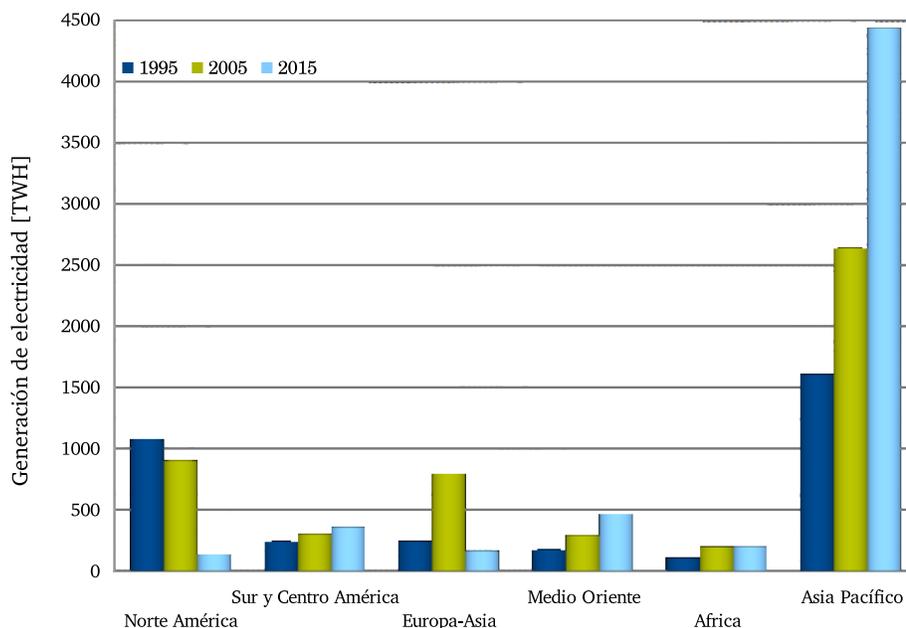
2.1. Relación entre las funciones de trabajo de un metal y los tipos de semiconductores. . . . .	21
3.1. Valores de los parámetros de red del $TiO_2$ . . . . .	29
4.1. Concentraciones de los reactivos utilizados para la síntesis de la película compacta de $TiO_2$ . . . . .	37
5.1. Tamaño de cristal de las películas de $TiO_2^b$ , con 3 recubrimientos. . . . .	55
5.2. Espesores de las películas de $TiO_2^b$ realizadas con 3 recubrimientos. . . . .	56
5.3. Valores de la banda de energía prohibida para las diferentes películas $TiO_2^b$ elaboradas con 3 recubrimientos. . . . .	59
5.4. Valores de la corriente de fotosensibilidad correspondiente a las películas de $TiO_2^b$ realizadas con diferentes concentraciones de isopropóxido de titanio y 3 recubrimientos. . . . .	61
5.5. Conductividad de las películas de $TiO_2^b$ , elaboradas con 3 recubrimientos. . . . .	61
5.6. Espesores de las películas de $TiO_2^b$ elaboradas con diferente concentración de HCl . . . . .	68
5.7. Resumen de las características de la película de $TiO_2^b$ . . . . .	69
5.8. Tamaño de cristal de las nanopartículas de $TiO_2$ , pasta de serigrafía y película $TiO_2^m$ . . . . .	70
5.9. Características de la película de $TiO_2^m$ . . . . .	71
5.10. Valores de la corriente de corto circuito correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas $TiO_2^b$ . . . . .	73
5.11. Voltaje de circuito abierto correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas $TiO_2^b$ . . . . .	74
5.12. Factor de llenado correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas $TiO_2^b$ . . . . .	75
5.13. Eficiencia correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas $TiO_2^b$ . . . . .	76
5.14. Características de las DSSC realizadas con las diferentes películas de $TiO_2^b$ . . . . .	77



# 1

## FUENTES DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Durante la segunda mitad del siglo XVIII y la primera del siglo XIX, años en los que tuvo lugar la Revolución Industrial, se dieron las condiciones económicas y sociales para poder aplicar el conocimiento científico generado en años anteriores a la creación de innovaciones tecnológicas, mismas que eficientaron las formas de producción de alimentos, transporte, comunicación, etc. Estas innovaciones llevaron consigo un aumento en la demanda de energía eléctrica, que hasta entonces se basaba en el uso del carbón para su producción. Actualmente la producción de electricidad se basa en el calentamiento de agua para producir vapor que hace girar las grandes turbinas para la generación de potencia eléctrica. Utilizando como materia prima el petróleo se produce combustóleo, que es un aceite residual derivado de la destilación del petróleo crudo, es el energético líquido más utilizado para la generación de electricidad. El uso del gas natural como combustible para la generación de potencia eléctrica destacó al introducirse las centrales eléctricas de ciclo combinado (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) y las de cogeneración, las cuales han alcanzado eficiencias superiores al 50% [Dawes, 1976]. El petróleo, el gas natural y el carbón son los principales recursos empleados para la generación de potencia eléctrica; mundialmente más de la mitad de la producción de electricidad emplea estos combustibles, razón por la cual se les conoce como fuentes primarias de energía. En la Figura 1.1 se muestra la generación de electricidad en la últimas tres décadas clasificada por áreas geográficas.



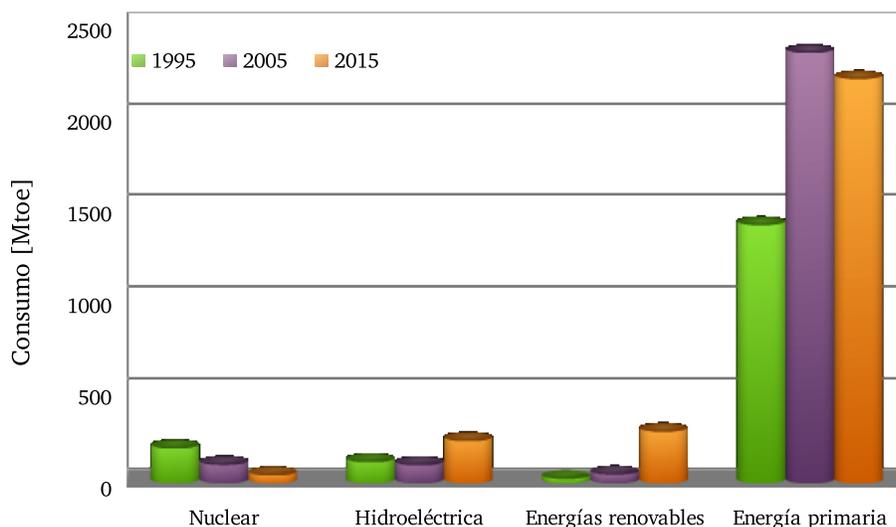
**Figura 1.1:** Generación mundial de electricidad en los años 1995, 2005 y 2015

Fuente: Statistical, B. (2016). BP Statistical Review of World Energy June 2016. Statical Review.

Otra forma común de generación de potencia eléctrica se hace en plantas hidroeléctricas y nucleoeeléctricas. En centrales nucleares la energía térmica liberada es usada para activar turbinas que generan la electricidad. Los principales combustibles son isótopos de  ${}_{92}\text{U}^{235}$  y el  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ . El  ${}_{92}\text{U}^{235}$  es un material que se fisiona con neutrones térmicos al igual que el  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$  [Soria, 2006].

Como alternativa a los tipos convencionales de generación de potencia eléctrica, se hace uso de las fuentes naturales de energía como son, el sol, el viento, el agua, materia orgánica y geotermia, llamadas energías renovables y conocidas como energía solar fotovoltaica, energía eólica, energía hidráulica, biomasa y energía geotérmica. En la Figura 1.2 se muestra la cantidad de electricidad consumida en las últimas 3 décadas, clasificada de acuerdo al combustible utilizado. Como se puede apreciar, de 2005 a 2015 el uso de energías renovables para la generación de potencia eléctrica tuvo un considerable aumento respecto a las dos décadas anteriores, esto debido al respaldo de la comunidad internacional que, con el objetivo de lograr el acceso universal a la energía eléctrica para el año 2030 y combatir el cambio climático promueve el uso de este tipo de generación de potencia eléctrica. La producción de potencia eléctrica utilizando energía solar creció un 32.6% , debido al aumento de producción de potencia eléctrica fotovoltaica en

China, EE.UU y Japón [Statiscal, 2016]. La generación de energía eléctrica generada utilizando la radiación solar en México representa el 0.004 % de los 261,066,828.121 megawatts-hora generados en el 2015 [SENER, 2017].



**Figura 1.2:** Consumo de energía eléctrica mundial de 1995 a 2015

Fuente: Statiscal, B. (2016). BP Statistical Review of World Energy June 2016. Statiscal Review.

### Tecnología solar fotovoltaica

Para el aprovechamiento y conversión de la radiación solar en potencia eléctrica se hace uso de sistemas fotovoltaicos, cuyos principales componentes son:

- Módulos fotovoltaicos: aquí se lleva a cabo la captación de luz y se genera corriente directa (DC).
- Inversor: este componente cambia la corriente directa en corriente alterna (AC).
- Sistema de acumulación de carga: se utiliza para almacenar la carga generada (baterías).

El componente principal de los módulos fotovoltaicos es la celda solar, que es un dispositivo que convierte la energía solar en energía eléctrica mediante el fenómeno físico conocido como efecto fotovoltaico. Las celdas solares se encuentran clasificadas en cuatro generaciones según el tipo de tecnología empleada para su desarrollo. En la tercera generación se encuentra la celda

solar sensibilizada con colorante DSSC (por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cell), creada en el año de 1991 por el químico suizo Michael Grätzel. La particularidad de este tipo de celda es que busca imitar el proceso por el cual las plantas absorben la luz solar. La estructura de una celda solar DSSC es la siguiente:  $SnO_2:F/TiO_2^b/TiO_2^m/Ru - colorante/I^-/I_3^-/Pt/SnO_2:F$ , donde  $SnO_2:F$  es el conductor transparente,  $TiO_2^b$  es una capa compacta,  $TiO_2^m$  es una capa mesoporosa,  $Ru-colorante$  es un colorante de rutenio, electrolito  $I^-/I_3^-$ ,  $Pt$  es una película de platino y  $SnO_2:F$  es un electrodo conductor transparente. La capa compacta de  $TiO_2^b$  ayuda a disminuir los procesos de recombinación del electrón en la banda de conducción con el electrolito y a evitar el contacto directo del electrolito con el electrodo de  $SnO_2:F$ . La capa de  $TiO_2^m$  tiene como función absorber el colorante mientras que el colorante debe absorber la radiación y generar transiciones electrónicas del nivel HOMO al LUMO del colorante. Por otra parte el electrolito debe regenerar el colorante, mientras que la capa de Pt debe regenerar el electrolito. La estructura de una celda solar tipo DSSC se describe en la Figura 3.1.

## 1.1. Justificación

El uso desmedido y la sobreexplotación de los combustibles fósiles utilizados para la generación de potencia eléctrica han llevado a una producción insostenible que amenaza seriamente con una escasez de estos recursos en las próximas décadas. Al uso de combustibles fósiles, se le atribuye la emisión de gases tipo invernadero como el  $CO_2$  y  $NO_x$  que absorben radiación infrarroja, lo cual provoca un aumento de la temperatura de la Tierra y con ello el cambio de clima [Pineda & García, 1996]. Las plantas nucleoelectricas presentan serios problemas para tratar los residuos radioactivos, uno de estos es el largo período de tiempo en disminuir su radioactividad y peligrosidad, lo cual representa un alto riesgo de accidentes nucleares. En contraste, el impacto ambiental de las energías renovables es casi nulo mientras que el costo económico en el proceso de generación de potencia eléctrica se ve altamente reflejado en el momento de la inversión. En el caso de la energía solar fotovoltaica convencional (primera y segunda generación), la inversión económica significativa se ubica en el proceso de producción de los módulos fotovoltaicos,

ya que estos requieren materiales de alta pureza y equipos sofisticados para su elaboración. En contraste para el desarrollo de celdas solares de tercera generación tipo DSSC, los materiales semiconductores son fáciles de sintetizar a partir de reactivos químicos abundantes y las técnicas de depósito son sencillas, lo cual hace posible su estudio en laboratorios en cualquier parte del mundo.

## Alcance

Las celdas solares DSSC son celdas de reciente invención (aprox. 25 años) que aún requieren un amplio desarrollo en cada una de sus componentes. Este trabajo se enfoca en el estudio de la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$  de la celda DSSC vista como un contacto óhmico, necesario para inyectar de manera eficiente los electrones provenientes del nivel LUMO del colorante de Rutenio hacia la banda de conducción del  $TiO_2^m$ . Se estudian los parámetros  $J_{cc}$  densidad de corriente de corto circuito, voltaje de circuito abierto  $V_{ca}$ , factor de llenado  $FF$  y eficiencia  $\eta$  [%] en función de los parámetros de síntesis de la capa compacta, tales como la concentración del reactivo precursor isopropóxido de titanio, concentración de catalizador de hidrólisis ( $HCl$ ) y del espesor de la capa de compacta (número de inmersiones sol-gel). La celda solar DSSC elaborada fue ensamblada utilizando el par  $I^-/I_3^-$  como electrolito para la regeneración del colorante y la capa de Pt para regeneración del electrolito.

## 1.2. Hipótesis

Dada la naturaleza mesoporosa del semiconductor tipo n de  $TiO_2^m$ , en una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) se requiere de una capa compacta de  $TiO_2^b$  entre el ánodo de  $SnO_2:F$  y el semiconductor mesoporoso de  $TiO_2^m$ . La capa compacta de  $TiO_2$  sirve como una capa bloqueadora cuya función es evitar que se produzca un corto circuito entre el electrolito líquido del par  $I^-/I_3^-$  y el ánodo de  $SnO_2:F$ . Después de la excitación electromagnética del colorante, la carga fotogenerada es inyectada hacia la banda de conducción del  $TiO_2^m$ , donde inicia el transporte de carga eléctrica hacia un circuito externo. La capa compacta de  $TiO_2^b$  sirve para

transportar la carga eléctrica de la banda de conducción del  $TiO_2^m$  hacia el  $SnO_2:F$  y así evitar la recombinación de la carga fotogenerada con el electrolito. Para llevar a cabo un desempeño óptimo, la capa compacta de  $TiO_2^b$  debe poseer excelentes propiedades eléctricas y ópticas, además de una buena estabilidad química y resistencia a la foto-corrosión. Cuando se analiza la unión de la capa compacta de  $TiO_2^b$  con el conductor transparente de  $SnO_2:F$ , se encuentra que entre ellas se forma una unión metal/semiconductor de  $SnO_2:F/TiO_2^b$ . Dadas las funciones de la capa compacta descritas anteriormente, la unión metal-semiconductor  $SnO_2:F/TiO_2^b$  debe de constituir un contacto óhmico.

Las propiedades del contacto óhmico  $SnO_2:F/TiO_2^b$  dependen principalmente de las condiciones de síntesis de la capa compacta de  $TiO_2^b$ , dado que la conductividad eléctrica, resistencia de cuadro y figura de mérito del conductor transparente de  $SnO_2:F$  deben permanecer constantes durante la preparación de las celdas solares DSSC. De manera específica, la conductividad eléctrica de la película compacta de  $TiO_2^b$  depende de la concentración del reactivo precursor de isopropóxido de titanio, del catalizador de la hidrólisis, de la temperatura de tratamiento y del espesor de la película, entre otros. Entonces, un buen contacto óhmico de la unión metal-semiconductor  $SnO_2:F/TiO_2^b$  debería incrementar los valores de desempeño de la celda solar, estos son, la eficiencia  $\eta$  [%], la densidad de corriente de corto circuito  $J_{cc}$ , el voltaje de circuito abierto  $V_{ca}$  y el factor de llenado  $FF$ . Por el contrario, si la unión entre el metal y semiconductor  $SnO_2:F/TiO_2^b$  resultara en un contacto tipo Schottky se apreciaría un decremento en la corriente de corto circuito y en la eficiencia de conversión.

## **1.3. Objetivos**

### **Objetivo general**

Establecer una metodología en la síntesis de la película compacta (bloqueadora) del semiconductor tipo n de  $TiO_2^b$  y su aplicación en la formación de la unión metal-semiconductor  $SnO_2:F/TiO_2^b$  como contacto óhmico. La película de  $TiO_2^b$  debe evitar que el electrolito líquido en una celda DSSC haga contacto con el ánodo de  $SnO_2:F$  y además debe permitir el transporte

de la carga eléctrica fotogenerada hacia electrodo  $SnO_2:F$  y de esta forma evitar la recombinación de la carga fotogenerada.

### Objetivos específicos

- Elaborar los semiconductores tipo n de  $TiO_2^b$  y de  $TiO_2^m$  mediante los procesos de síntesis sol-gel y proceso hidrotermal.
- Determinar las propiedades del semiconductor tipo n de  $TiO_2^b$  y  $TiO_2^m$  tales como la banda prohibida de energía, espesor óptimo, tamaño de cristal, fotoconductividad, etc, las cuales son útiles en el diseño de celdas solares sensibilizadas (DSSC).
- Elaborar uniones metal-semiconductor del tipo  $SnO_2:F/TiO_2^b$  y heterouniones  $SnO_2:F/TiO_2^b/coloranteRuN719$ .
- Elaborar celdas solares del tipo  $SnO_2 : F/TiO_2^bTiO_2^m/colorante/electrolito/Pt/SnO_2:F$ .
- Caracterizar de manera experimental las celdas solares  $SnO_2:F/TiO_2^b/TiO_2^m/colorante/electrolito/Pt/SnO_2:F$  por medio de curvas  $J-V$ . Determinar sus parámetros de desempeño como son la eficiencia  $\eta$  [%], la densidad de corriente de corto circuito  $J_{cc}$ , voltaje de circuito abierto  $V_{ca}$  y el factor de llenado  $FF$ .



# 2

## PRINCIPIOS DE CELDAS SOLARES

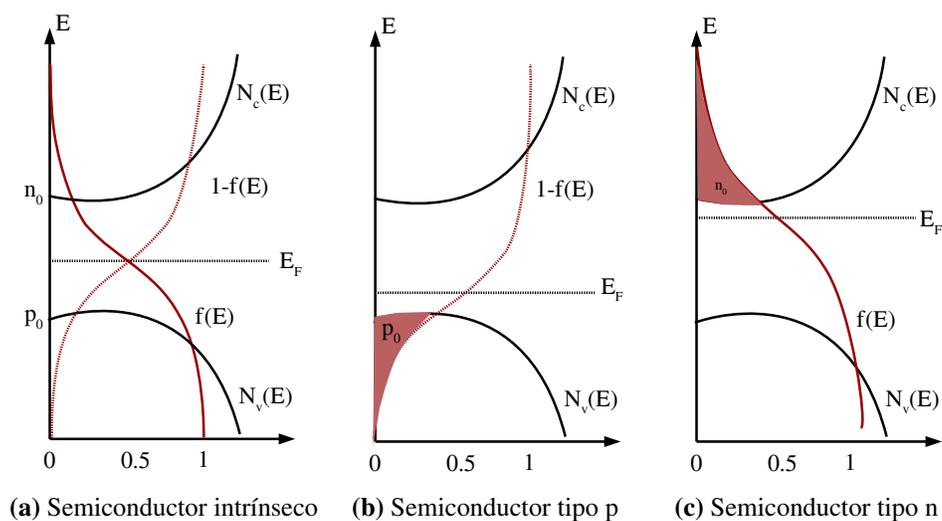
Los materiales cristalinos tienen la particularidad de que sus electrones están ordenados en bandas de energía permitidas conocidas como bandas de conducción y de valencia, estas están separadas por regiones de energía llamadas bandas de energía prohibida. Un material semiconductor cristalino es aquel que tiene una estructura de bandas de energía en la que a 0 K, la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción se encuentra totalmente vacía [McKelvey et al., 1994], estas bandas están separadas por una región angosta de energía prohibida cuya magnitud va de los 0.26 eV a los 5 eV. Los electrones en las bandas de conducción pueden moverse con una gran facilidad y su comportamiento es semejante al de una partícula libre pero en el caso de las bandas de valencia, la corriente se genera debido al movimiento de estados de electrón vacantes con carga positiva denominados *huecos* y dan lugar a una corriente eléctrica positiva [McKelvey et al., 1994]. Una de las características que sobresale en los materiales semiconductores es que sus propiedades electrónicas y ópticas pueden ser modificadas con el aumento de la temperatura o añadiendo impurezas de átomos de aproximadamente el mismo tamaño pero con valencia diferente [Eisberg & Resnick, 1978]. Se puede clasificar a los semiconductores en tres tipos.

- a) **Semiconductores intrínsecos** . Son aquellos que se encuentran compuestos por átomos de un solo elemento unidos por enlaces covalentes y se ubican en el grupo IV de la tabla periódica.
- b) **Semiconductores extrínsecos tipo p**. Estos materiales se obtienen cuando se utilizan, por

ejemplo, elementos del grupo III de la tabla periódica para impurificar un semiconductor del grupo IV. Los enlaces entre los átomos no quedan completos por lo que se generan huecos en la red. En el espacio vacío generado por la impureza se puede situar un electrón, por lo que a este tipo de impurezas se les llama átomos aceptores.

c) **Semiconductores extrínsecos tipo n.** Este tipo de semiconductores se elaboran utilizando, por ejemplo, elementos del grupo V de la tabla periódica para impurificar el semiconductor del grupo IV. Habrá un electrón sobrante en los enlaces de los átomos del cristal, es decir el átomo impurificador cedió un electrón que quedará libre en la red, por esta razón se le llama átomo donador de electrones.

La estructura de bandas para los diferentes tipos de semiconductores se muestra en la Figura 2.1, donde  $g(E)$  es la densidad de estados y establece la forma en que los estados cuánticos de los electrones están situados,  $f(E)$  se conoce como la distribución de Fermi-Dirac y establece la probabilidad de que un estado de energía  $E$  este ocupado por un electrón y esta dada por la ecuación 2.2. El nivel más alto de estados ocupados a 0 K se conoce como nivel de energía de Fermi,  $E_F$ . La relación entre  $g(E)$  y  $f(E)$  se indica en la ecuación 2.1 y establece el número de estados ocupados  $N(E)$  en un rango de energía  $dE$ .



**Figura 2.1:** Estructura de bandas para los diferentes tipos de semiconductores

$$N(E)dE = f(E)g(E)dE \quad (2.1)$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \quad (2.2)$$

En los semiconductores intrínsecos el nivel de la energía de Fermi se encuentra justo en el centro de la banda de energía prohibida lo que indica que la cantidad de electrones y huecos es la misma. El comportamiento de las partículas es el de una partícula libre representado por el comportamiento parabólico de la banda de conducción y de valencia que se muestra en la Figura 2.1a. El nivel de Fermi para un semiconductor tipo p esta situado por debajo del nivel intrínseco de Fermi, cerca de la banda de valencia que es donde se encuentran los portadores mayoritarios. El nivel de Fermi para un semiconductor tipo n, se encuentra cerca de la banda de conducción e indica que la población de los electrones es mayor que la de huecos.

Una celda solar es un dispositivo que se crea a partir de la unión de un material semiconductor tipo p con uno tipo n, y cuya función es la de convertir la energía incidente solar en potencia eléctrica. Este fenómeno fue descubierto por Alexandre-Edmond Becquerel en 1839 cuando observó que un electrodo que se encontraba sumergido en una solución electrolítica generaba un voltaje cuando se le incidía luz. En 1883 Charles Fritts construyó la primer celda solar hecha de selenio y recubierta con oro, la eficiencia de esta celda fue del 1 %. La primer celda comercial fue hecha por los Laboratorios Bell y se lanzó al mercado en 1954 con una eficiencia del 6 %. Actualmente el semiconductor más utilizado en la fabricación de celdas solares es el silicio, por ser el segundo elemento más abundante en la Tierra. El cobre, galio o cadmio son otros materiales comunmente en el desarrollo de celdas solares.

Las celdas se clasifican en cuatro generaciones, en la Figura 2.2 se muestra el comportamiento de las eficiencias de las celdas solares desarrolladas en diferentes laboratorios, desde el año de 1975 al 2016 [NREL, 2016]. Las celdas solares multiunión son las celdas más eficientes hasta hoy en día alcanzando eficiencias cercanas al 48 % . Después se encuentran las celdas solares de silicio cristalino y las celdas solares de películas delgadas, las cuales han reportado eficien-

cias de entre el 20 y 24 %. Estos tres tipos de celdas solares han alcanzado dichas eficiencias en casi 40 años, tiempo que contrasta con las eficiencias alcanzadas por las celdas fotovoltaicas emergentes cuya eficiencia muestra un incremento de aproximadamente 1 % por año, y que han alcanzando eficiencias cercanas al 12 %.

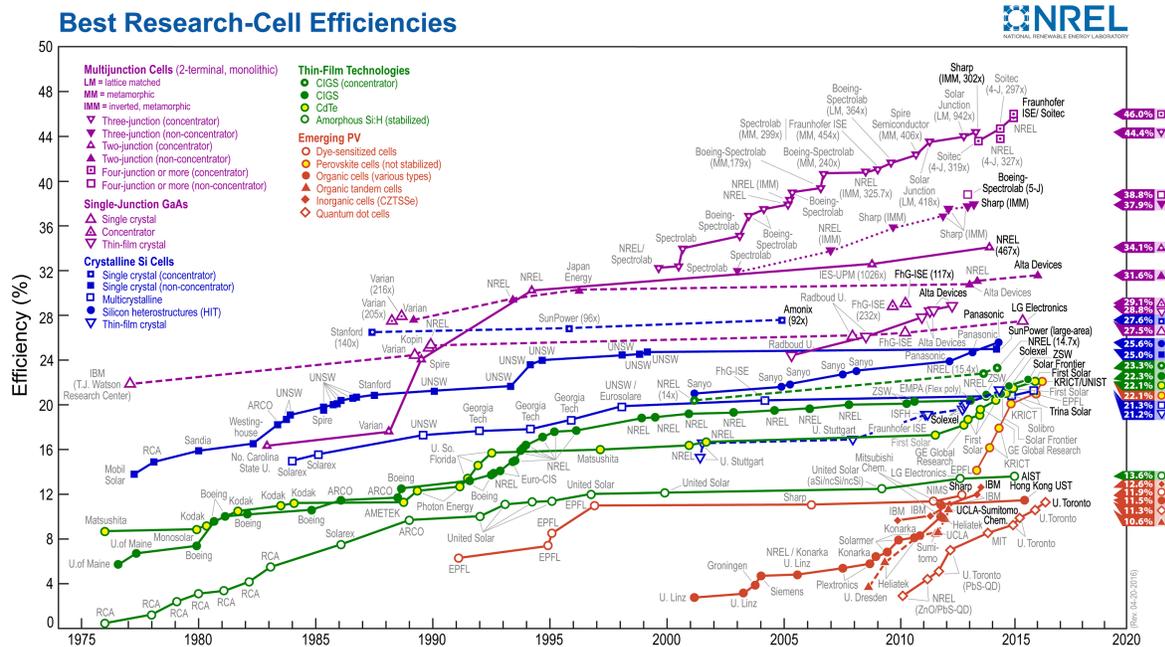


Figura 2.2: Eficiencias de los diferentes tipos de celdas solares

Fuente: NREL (2016). Best Research-Cell Efficiencies.

[http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg)

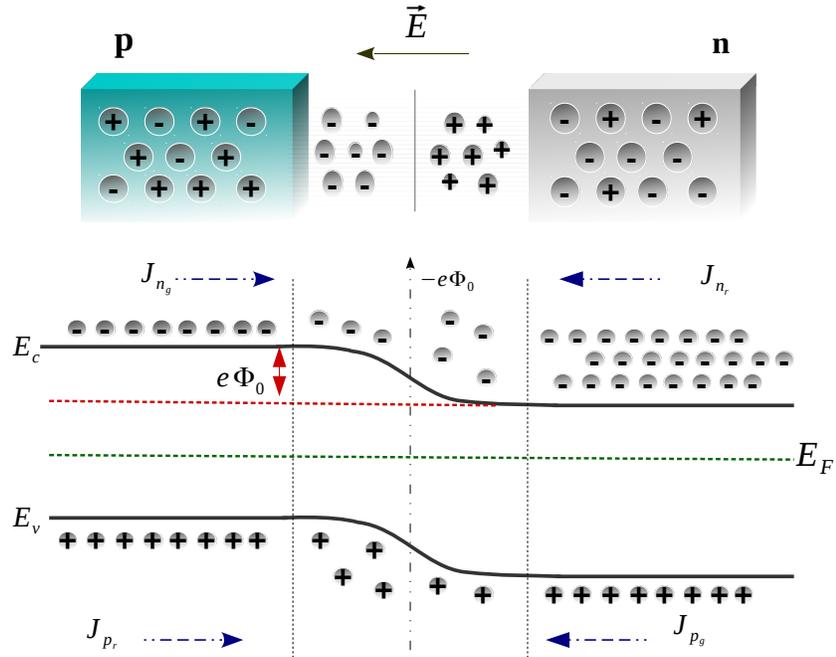
## 2.1. Unión p-n

Se denomina unión p-n a la unión de dos materiales semiconductores uno tipo n y uno tipo p. Como consecuencia del flujo de partículas en la unión p-n se producen las corrientes de recombinación  $J_{nr}$  y  $J_{pr}$ , la primera se produce debido al flujo de electrones que se da, del material semiconductor tipo n al tipo p y la segunda debe su origen al desplazamiento de los huecos de la región p hacia la región n. Además existe una corriente de generación de pares electrón-hueco  $J_{ng}$  producida por la capacidad que poseen ciertos electrones del semiconductor tipo p de difundirse en el material semiconductor tipo n y una corriente de generación de pares electrón-hueco  $J_{pg}$  en la zona del semiconductor tipo n. El proceso anterior se da en condiciones

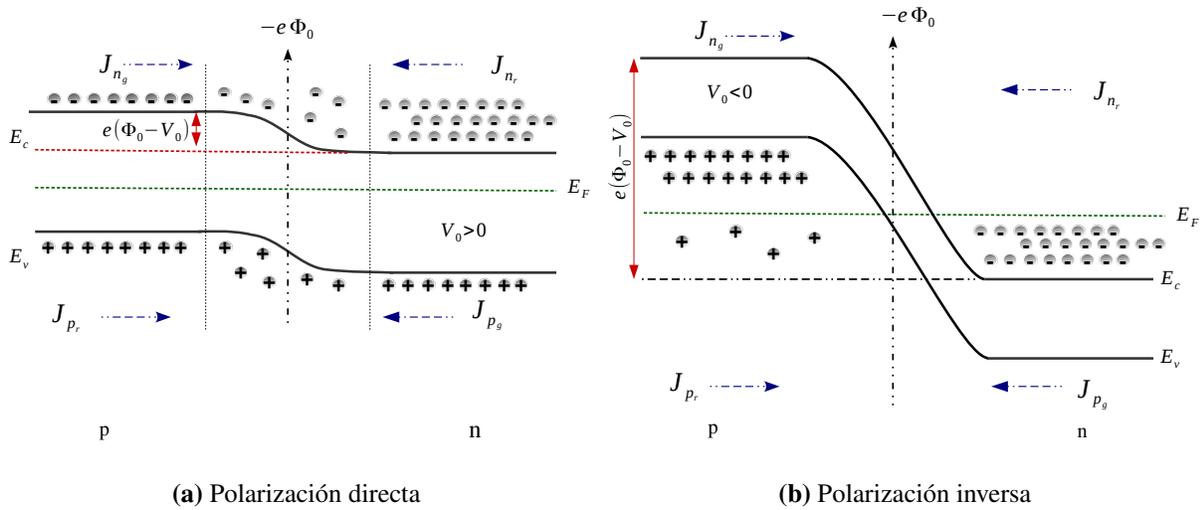
de equilibrio y este queda determinado cuando el nivel de Fermi del material semiconductor tipo p y el del tipo n tienen el mismo valor, estos se igualan cuando el flujo de partículas en la unión p-n es igual a cero, es decir  $J_{ng} = -J_{nr}$  [McKelvey et al., 1994], la configuración para los niveles de energía de la unión p-n, se muestran en la Figura 2.3. Debido a la diferencia electrónica en una unión p-n se genera un campo eléctrico  $\vec{E}$  asociado a un potencial  $\phi_0$  que se da justo en los límites de la unión, a esta región se le conoce como barrera de potencial, y solo aquellos electrones que cuenten con la energía suficiente para poder pasar a través de ella podrán difundirse del material semiconductor tipo n al tipo p o del tipo p al tipo n.

Cuando se aplica un voltaje externo  $V_0$  a la unión p-n, los portadores de carga en la zona de la barrera potencial aumentan su resistividad, por lo que toda caída de voltaje externo aplicado se produce en las regiones del material que quedan fuera de la zona de la barrera de potencial. Supongamos que la terminal positiva de la fuente utilizada para aplicar  $V_0$  se conecta al lado p de la unión p-n, y la terminal negativa se pone en contacto con el lado N de la unión, cuando esto pasa se dice que la unión esta polarizada directamente, el diagrama de potencial de la unión p-n polarizada directamente se muestra en la Figura 2.4a.

La polarización directa provoca una disminución en la magnitud de la barrera de potencial en un factor de  $-eV_0$ , esto facilita la difusión de los portadores mayoritarios de cada lado de la unión hacia la barrera de potencial y aumenta las corrientes de recombinación  $J_{pr}$  y  $J_{nr}$ , es decir el paso de electrones del lado n hacia el lado p y el paso de huecos del lado p hacia el lado n, lo que produce un gran flujo de corriente. Las corrientes de generación no se ven afectadas cuando la unión esta polarizada directamente, ya que estas limitadas por la temperatura [McKelvey et al., 1994]. Una polarización inversa se da cuando se pone en contacto la terminal negativa de la fuente con el lado positivo de la unión y la terminal positiva de la fuente con la negativa de la unión, esta configuración aumenta la altura de la barrera de potencial, dificultando el paso de los portadores mayoritarios de cada lado de la unión hacia el lado opuesto, es decir las corrientes de recombinación  $J_{pr}$  y  $J_{nr}$  disminuyen. El valor en que las corrientes de recombinación disminuyen es de  $-e(J_{pg} - J_{ng})$ , conocido como corriente de saturación [McKelvey et al., 1994], esta situación se ilustra en la Figura 2.4b.



**Figura 2.3:** Configuración de bandas de energía y diagrama de la energía potencial de la unión p-n



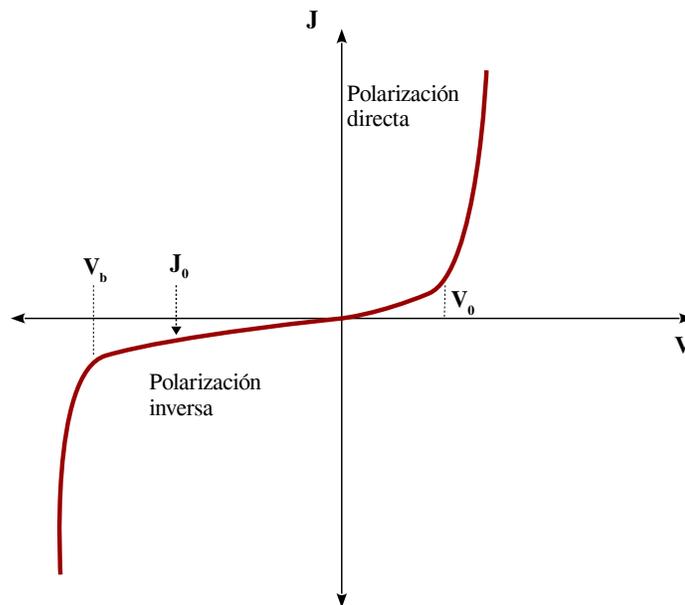
**Figura 2.4:** Tipos de polarización en una unión p-n

El comportamiento de las corrientes generadas por cada tipo de polarización en la unión p-n debidas al voltaje se muestra en la Figura 2.4. Gráficamente este comportamiento puede representarse mediante la curva característica J-V mostrada en la Figura 2.5, en donde  $V_b$  es el voltaje de ruptura y representa el voltaje máximo que se puede aplicar a la unión sin afectar los enlaces covalentes presentes en la estructura del cristal.  $J_0$  y  $V_0$  son los valores de voltaje y corriente en donde la unión p-n permite el paso de portadores con la mínima resistencia.

La aplicación tecnológica más común de una unión p-n es el diodo, en este se llevan acabo todas las formas de transporte de portadores, generación y recombinación. La relación entre la corriente y el voltaje aplicado en un diodo esta dado por la ecuación.

$$J = J_0 \left[ e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \quad (2.3)$$

Donde  $J$  es la densidad de corriente que circula a través de la unión,  $J_0$  es la densidad de corriente de saturación,  $V$  el voltaje aplicado,  $q$  el valor absoluto de las cargas y  $T$  la temperatura absoluta.



**Figura 2.5:** Relación corriente-voltaje en una unión p-n.

## 2.2. Unión metal-semiconductor

Una de las características por las cuales los metales se distinguen de los semiconductores y aislantes es por la facilidad con la que conducen corriente eléctrica. En 1905 Einstein describió el comportamiento de los electrones en un metal cuando se les hace incidir energía luminosa, basándose en la idea de que al recibir dicha energía, el metal es capaz de expulsar electrones hacia el vacío generando una fotocorriente proporcional a la intensidad de la energía incidente capaz de circular por un circuito externo. Para que esto suceda, los electrones dentro del metal deben tener una energía potencial menor a la de la luz incidente, dicha magnitud se estima en un valor de  $e\phi_0$ , donde  $\phi_0$  se conoce como función de trabajo en el vacío [McKelvey et al., 1994]. En materiales semiconductores la función trabajo es la energía requerida para promover al electrón del nivel de Fermi  $E_F$  y llevarlo al nivel de vacío  $E_{vac}$ , entonces.

$$\phi_w = (E_{vac} - E_F) \quad (2.4)$$

Donde  $\phi_w$  es la función trabajo del material semiconductor,  $E_{vac}$  es la energía de nivel de vacío, que es la energía de un electrón en reposo fuera del material, y  $E_F$  la energía de Fermi.

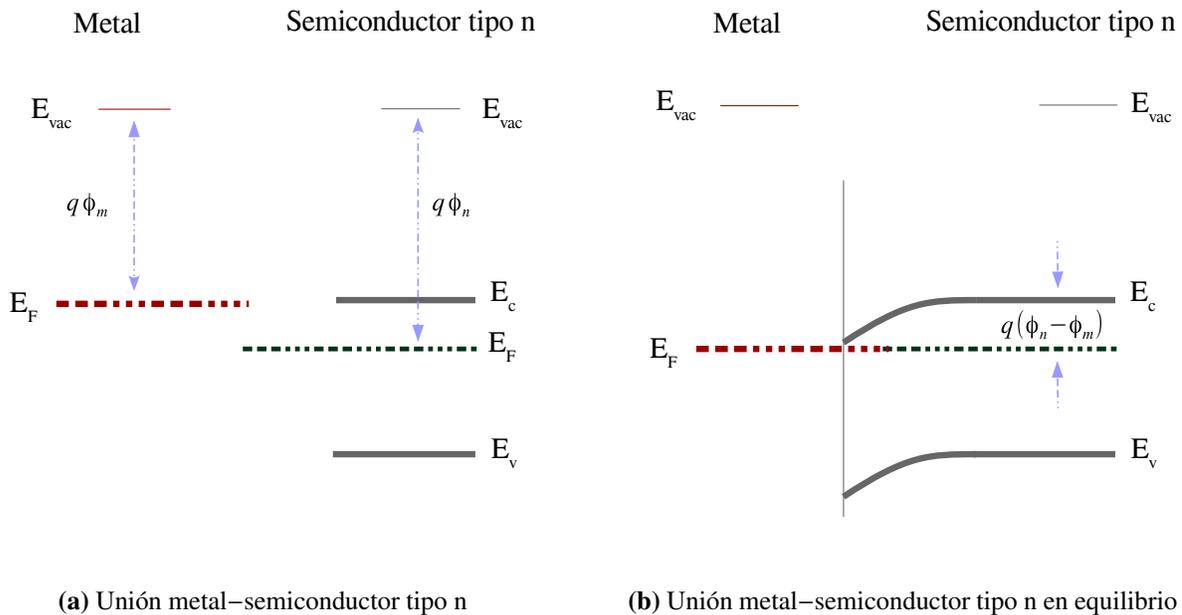
Al poner en contacto dos materiales con diferente función de trabajo se establece un campo eléctrico generado por un gradiente de potencial a través de la unión. Si la unión se hace entre un metal y un semiconductor, los materiales buscarán el equilibrio y esto sucederá cuando el valor de  $E_F$  de ambos materiales sea el mismo.

### Contactos óhmicos

Un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor proporciona conducción en ambas direcciones de la unión. Idealmente, la corriente a través del contacto óhmico es una función lineal del voltaje aplicado, y la tensión aplicada es muy pequeña.

Cuando se tiene un metal con función de trabajo  $\phi_m$  y un semiconductor tipo n con función  $\phi_n$  tal que  $\phi_m < \phi_n$ , habrá una difusión de portadores de carga a través de la unión para que la unión alcance el equilibrio termodinámico, los electrones en el semiconductor deben elevar

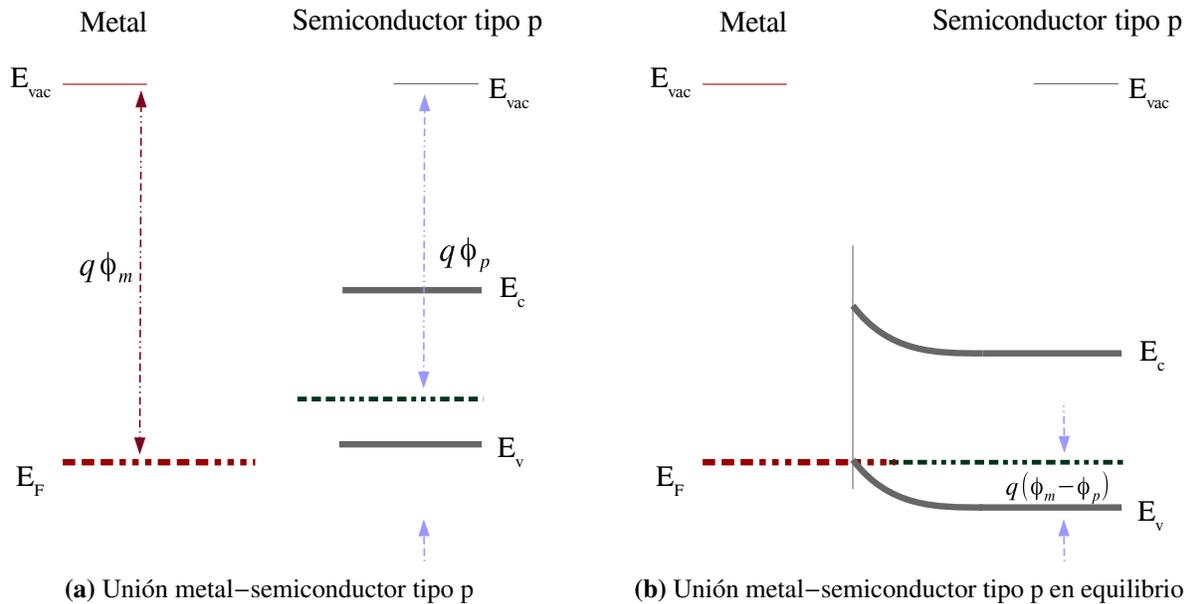
su energía hasta igualarse con el valor de la energía de Fermi del metal, como consecuencia se forma una pequeña barrera de potencial con valor de  $(\phi_n - \phi_m)$ . En dicha unión, electrones del metal emigran al semiconductor, esto es, el signo de la carga inducida (-) en el semiconductor es la misma que de los portadores mayoritarios, como se ilustra en la Figura 2.6b, y por lo tanto la zona de agotamiento en el semiconductor es despreciable.



**Figura 2.6:** Diagrama de energías de contacto óhmico de la unión metal–semiconductor tipo n.

Si la unión se da entre un metal con función trabajo  $\phi_m$  y un semiconductor tipo p con función trabajo  $\phi_p$ , entonces  $\phi_m > \phi_p$ , como se puede observar en la Figura 2.7a, habrá una difusión de portadores de carga a través de la unión hasta que los niveles de Fermi de ambos materiales se igualan alcanzando el equilibrio termodinámico y forma una pequeña barrera de potencial con valor de  $(\phi_m - \phi_p)$ , esta situación se ilustra en la Figura 2.7b. En este tipo de unión los huecos del metal emigran al semiconductor, esto es, el signo de la carga inducida en el semiconductor (+) que es la misma que de los portadores mayoritarios, y por lo tanto la zona de agotamiento en el semiconductor es despreciable. Debido a que cuando la unión metal-semiconductor alcanza el equilibrio, la zona de agotamiento en el semiconductor es angosta y las barreras de potencial son pequeñas, se facilita que los portadores mayoritarios (huecos o electrones) puedan moverse

a través de la unión mediante la aplicación de un pequeño voltaje externo y la corriente generada muestra un comportamiento lineal con el voltaje aplicado como se muestra en la Figura 2.11 a.



**Figura 2.7:** Diagrama de energías de contacto óhmico de la unión metal–semiconductor tipo p.

## Contactos Schottky

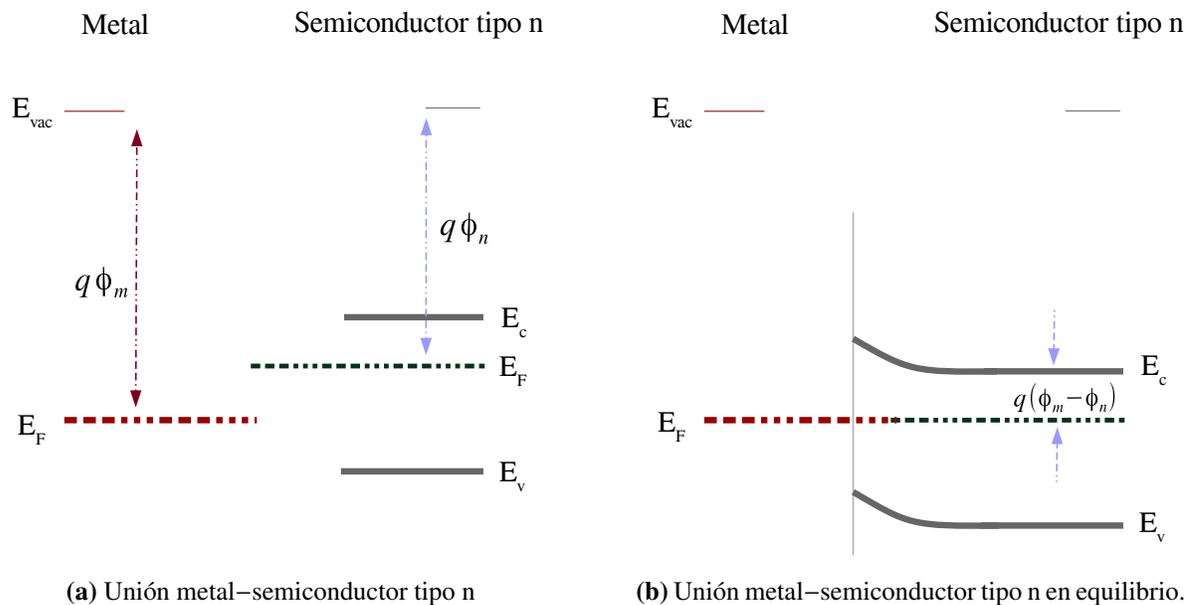
Si la unión metal semiconductor muestra un comportamiento rectificante, el tipo de contacto entre la unión se denomina contacto Schottky. Esto se produce cuando concentración de portadores minoritarios en la zona de contacto es mayor que la de los portadores mayoritarios.

En una unión metal-semiconductor tipo n, la función trabajo del metal  $\phi_m$  es mayor que la función trabajo del semiconductor  $\phi_n$ , para que la unión este en equilibrio los niveles de Fermi de ambos materiales deben alcanzar el mismo valor, para que esto suceda los electrones en el semiconductor deben bajar su energía hasta alcanzar el nivel de Fermi del metal, este comportamiento se muestra en la Figura 2.8. En esta unión, los electrones son transferidos del semiconductor hacia el metal dejando una región de agotamiento en el semiconductor con donadores ionizados cargados positivamente, lo cual da origen a un curvamiento de bandas en el semiconductor hacia arriba. Debido a lo anterior se genera una barrera de potencial de magnitud  $(\phi_m - \phi_n)$ .

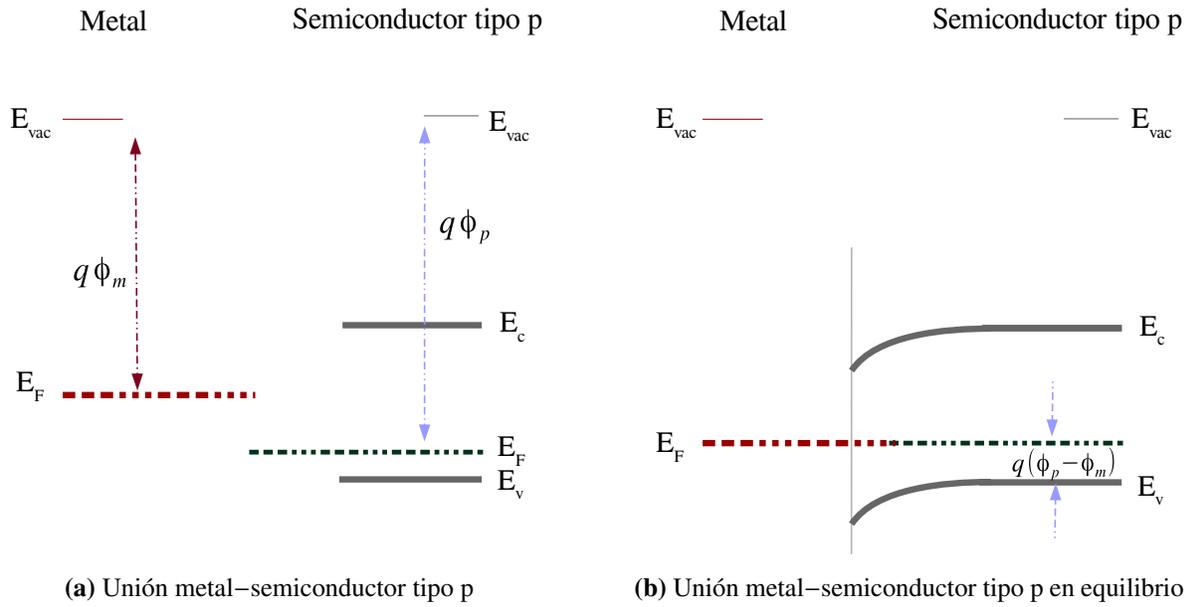
Si la unión se da entre un metal y un semiconductor tipo p, la función trabajo del metal y se cumple que  $\phi_m < \phi_p$  entonces se tiene un contacto Schottky. Para que la unión metal-semiconductor tipo p alcance el equilibrio los niveles de energía de los portadores mayoritarios en el semiconductor deben de elevarse hasta que los niveles de Fermi se alinean, como se ilustra en la Figura 2.9b. Huecos del semiconductor son transferidos hacia el metal dejando atrás una región de agotamiento con aceptores ionizados negativamente. La barrera de potencial generada en este tipo de unión tiene un valor igual a  $(\phi_p - \phi_m)$ .

Al aplicar un voltaje externo  $V$  a la unión metal-semiconductor tipo n, en polarización directa, el potencial de contacto  $V_0$  en la unión, se reduce de a  $V_0 - V$  como se puede observar en la Figura 2.10a. Esto provoca que los electrones en la banda de conducción del semiconductor se difundan a través de la zona de agotamiento hasta llegar al metal dando lugar a una corriente directa que pasa por la unión, y la ecuación de diodo resultante es similar a la de la unión p-n.

$$J = J_0 [e^{qV/kT} - 1] \quad (2.5)$$

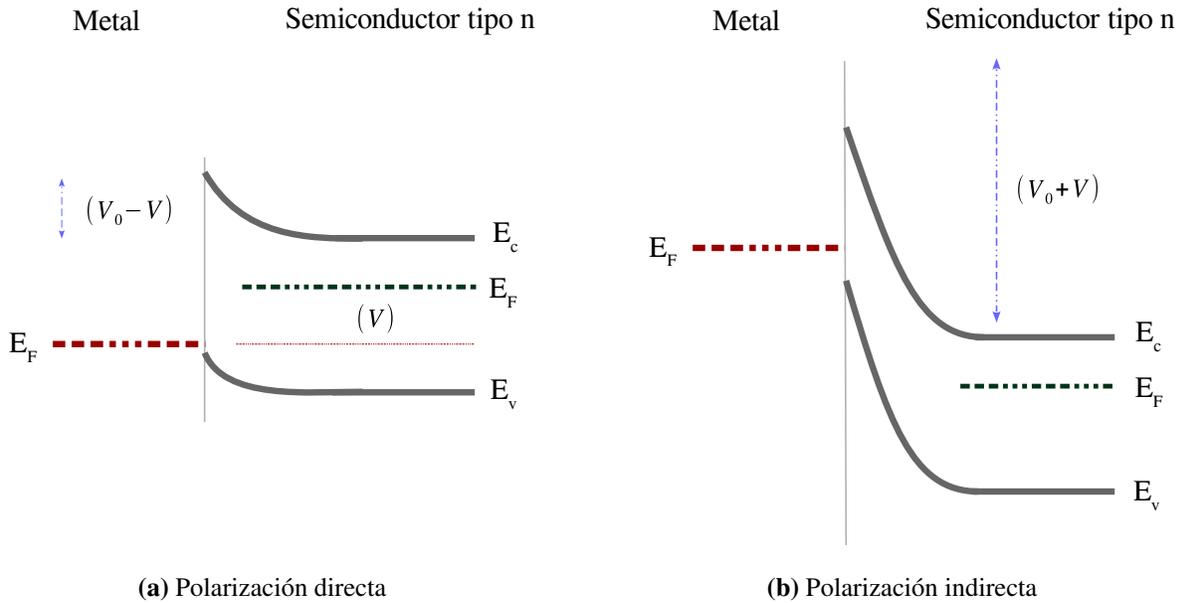


**Figura 2.8:** Diagrama de energías de contacto Schottky de la unión metal–semiconductor tipo n.



**Figura 2.9:** Diagrama de energías de contacto Schottky de la unión metal–semiconductor tipo p.

**Polarización directa de la unión metal-semiconductor tipo Schottky**



**Figura 2.10:** Diagrama de energías de la polarización directa e indirecta de la unión metal–semiconductor tipo n.

### Polarización indirecta de la unión metal-semiconductor tipo Schottky

En la Figura 2.10b se muestra el esquema de bandas para la unión metal-semiconductor tipo Schottky cuando se polarizada inversamente (negativo al metal y positivo al semiconductor). Cuando se aplica un voltaje  $V$  a la unión, el potencial de contacto  $V_0$  aumenta a  $V_0 + V$ , haciendo que el flujo de electrones del semiconductor hacia el metal sea despreciable y el flujo de electrones del metal hacia el semiconductor es retardado por la barrera  $\phi_b = (\phi_m - \chi)$ . La relación entre el voltaje aplicado y la corriente inversa de saturación está relacionada a la altura de la barrera  $\phi_b$  de la forma.

$$J_0 \propto e^{-q\phi_b/kT} \quad (2.6)$$

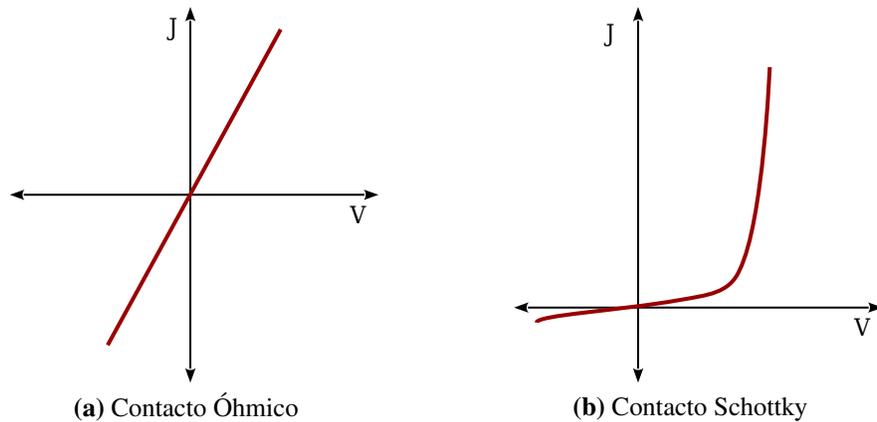
En la ecuación 2.5 y 2.6,  $J$  es la densidad de corriente que circula a través de la unión,  $J_0$  es la densidad de corriente de saturación,  $V$  el voltaje aplicado,  $q$  el valor absoluto de las cargas y  $T$  la temperatura absoluta.

El tipo de contacto entre los materiales queda determinado por los valores de sus funciones de trabajo como se indica en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1:** Relación entre las funciones de trabajo de un metal y los tipos de semiconductores.

$\phi$	Semiconductor	
	Tipo n	Tipo p
$\phi_m > \phi_s$	Rectificador	óhmico
$\phi_m < \phi_s$	óhmico	Rectificador

La relación entre el voltaje y la corriente para la uniones metal-semiconductor se muestra en la Figura 2.11.



**Figura 2.11:** Esquema J-V para un tipo de contacto óhmico y un contacto Schottky.

## 2.3. Efecto Fotovoltaico

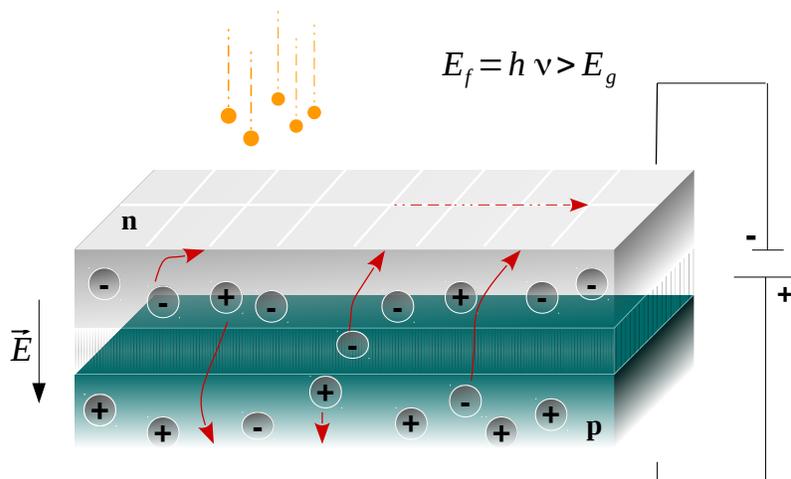
El funcionamiento de una celda solar se basa en la capacidad de transmitir la energía de los fotones de la radiación solar a los electrones de valencia de los materiales semiconductores, excitándolos a la banda de conducción en cada material semiconductor. Por cada electrón separado se forma un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción, ambos circulan dentro del semiconductor. Este movimiento genera una corriente eléctrica la cual puede circular por un circuito externo y libera la energía cedida por los fotones  $E_f$  para crear los pares electrón-hueco, esto sucede cuando  $E_f$  es mayor al valor de la banda de energía prohibida  $E_g$ , el diagrama de energías correspondiente al funcionamiento de una celda solar se ilustra en la Figura 2.12. La energía de los fotones esta dada por.

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.7)$$

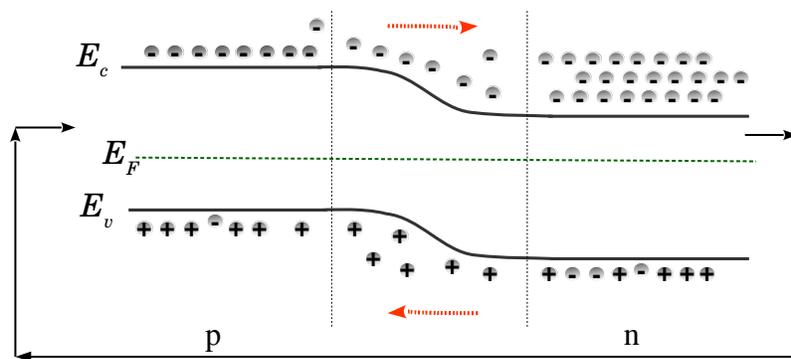
Donde  $h$  es la constante Plank,  $c$  la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda. Los fotones más energéticos corresponden a las longitudes de onda de entre 400 y 700 nm.

Debido a que la celda solar es una unión p-n, la corriente generada que da expresada por la ecuación 2.8. Donde  $J_0$  es la corriente inversa de saturación.  $J_L$  es la corriente fotogenerada,  $V$  el voltaje aplicado,  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta.

$$J = J_0 \left[ \frac{qV}{e k T} - 1 \right] - J_L \quad (2.8)$$



(a) Esquema del efecto fotovoltaico



(b) Diagrama de energías del efecto fotovoltaico

**Figura 2.12:** Efecto fotovoltaico

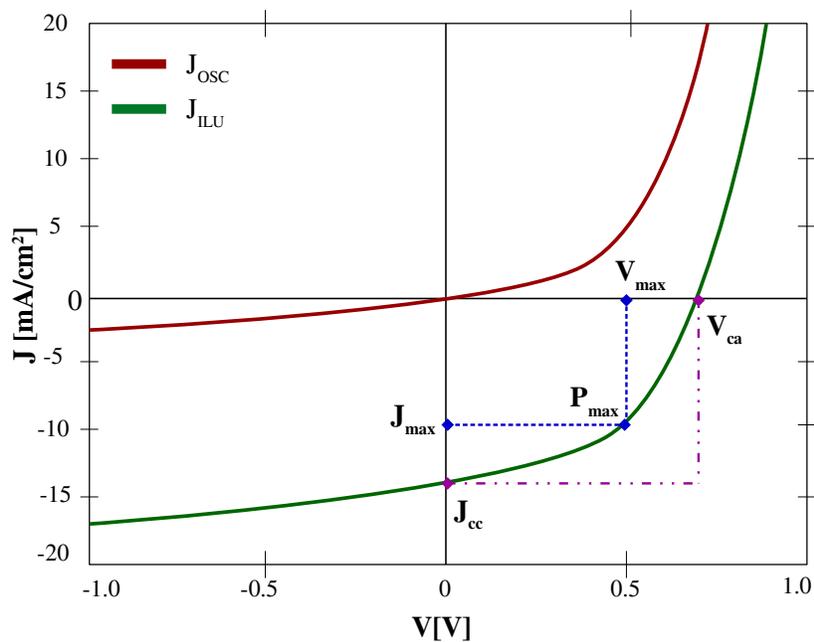
Si la unión se encuentra en la oscuridad  $J_L = 0$ , si se pone bajo iluminación la celda solar produce una corriente  $J_L$  debida a la generación de portadores. La curva  $J$ - $V$  que ilustra este comportamiento se puede observar en la Figura 2.13. Esta representación permite determinar algunos parámetros necesarios para calcular la eficiencia con la que trabaja la celda solar. La eficiencia esta definida por la siguiente ecuación..

$$\eta = \frac{V_{ca} J_{cc} FF}{P_{in}} \quad (2.9)$$

Donde  $V_{ca}$  es el voltaje de circuito abierto y es el valor máximo de voltaje que puede alcanzar la celda cuando no esta conectado a ninguna carga.  $J_{cc}$  es la corriente de corto circuito, e indica el valor máximo de corriente que circula por la celda cuando  $V = 0$ . El término  $FF$  se le denomina factor de llenado y esta dado por:

$$FF = \frac{V_{max} P_{max}}{J_{cc} V_{ac}} \quad (2.10)$$

En esta expresión  $V_{max}$  es el voltaje máximo y  $J_{max}$  la densidad de corriente máxima.



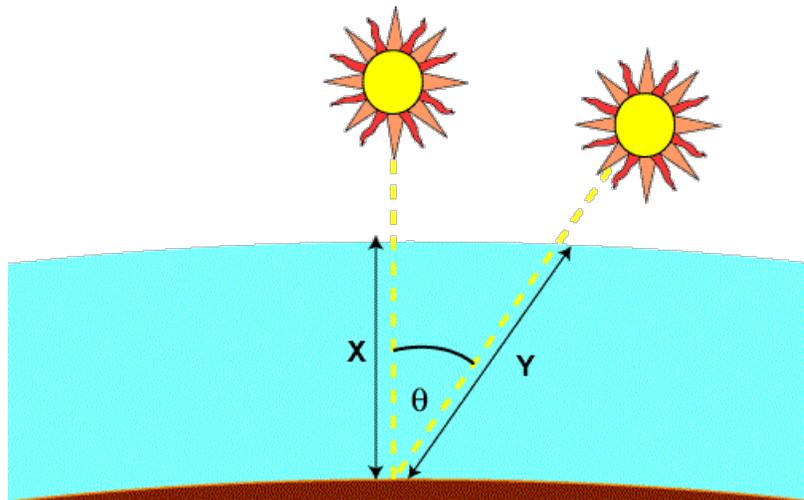
**Figura 2.13:** Curva  $J$ - $V$  característica de una celda solar bajo iluminación y en la oscuridad.

## 2.4. Irradiancia Solar

La irradiancia solar  $H_0[W/m^2]$ , se define como la potencia solar incidente sobre un objeto en la superficie terrestre, su valor depende de los efectos atmosféricos, latitud y localización del lugar donde se sitúe el objeto. El parámetro que cuantifica los efectos que produce la distancia que recorren los rayos solares a través de la atmósfera es la masa de aire conocido como  $AM$  y esta dado por la relación:

$$\text{Air Mass}(AM) = \frac{1}{\cos\theta} \quad (2.11)$$

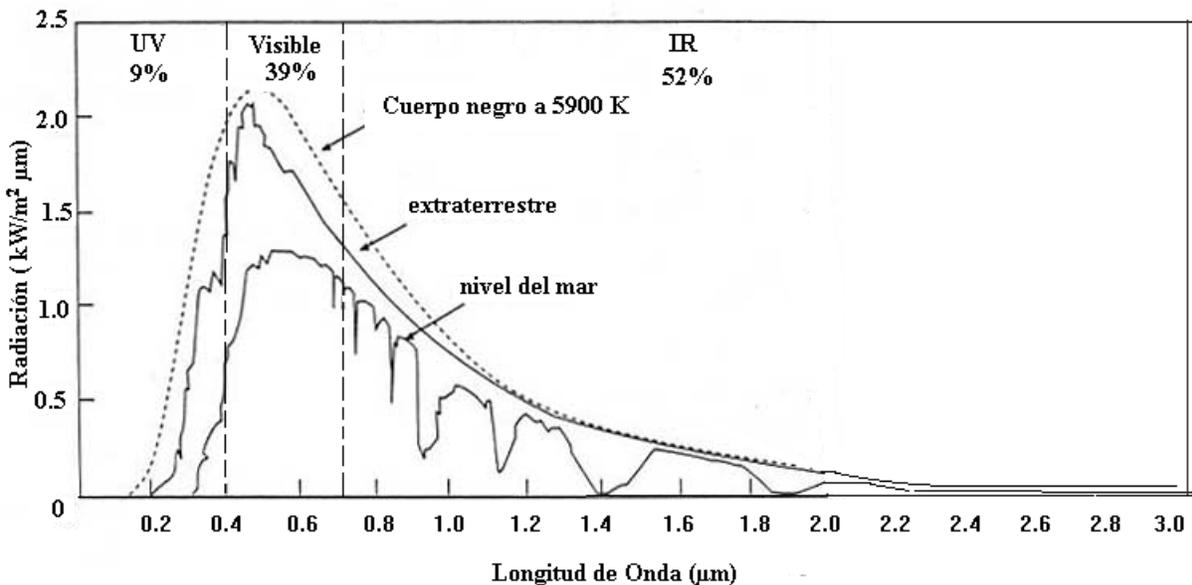
El ángulo  $\theta$  es el ángulo formado por los rayos solares cuando están perpendiculares a la superficie y a cualquier otra posición del sol hacia el horizonte como puede verse en la Figura 2.14. El valor mínimo para la ecuación 2.11 es 1, en el ángulo del zenit, es justo en ese punto cuando la trayectoria de los rayos solares a la superficie es la más corta. Cuando  $\theta = 48^\circ$ ,  $AM$  es igual a 1.5 también, a este valor también se le llama  $AMG$  y ha sido normalizado a un valor de potencia incidente de  $1kW/m^2$  [PVEDUCATION, 2016].



**Figura 2.14:** Diagrama AM

PVEDUCATION (2016).Solar Radiation Outside the Earth's Atmosphere — PVEducation.  
<http://pveducation.org/pvcdrum/2-properties-sunlight/solar-radiation-outside-earths-atmosphere>.

En la Figura 2.15 se muestra la distribución espectral de la energía solar. En la superficie del Sol, el comportamiento de la radiación en función de la longitud de onda es el de un cuerpo negro, fuera de la atmósfera terrestre la potencia incidente tiene un valor de  $AM0 = 1.353kW/m^2$ , y en la superficie terrestre el comportamiento queda determinado mediante la reducción del valor de  $AM0$  en un 28 %, valor que indica la disminución de la irradiancia solar debido a los efectos de absorción y reflexión [PVEDUCATION2, 2016].



**Figura 2.15:** Distribución espectral del Sol.

# 3

## CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE

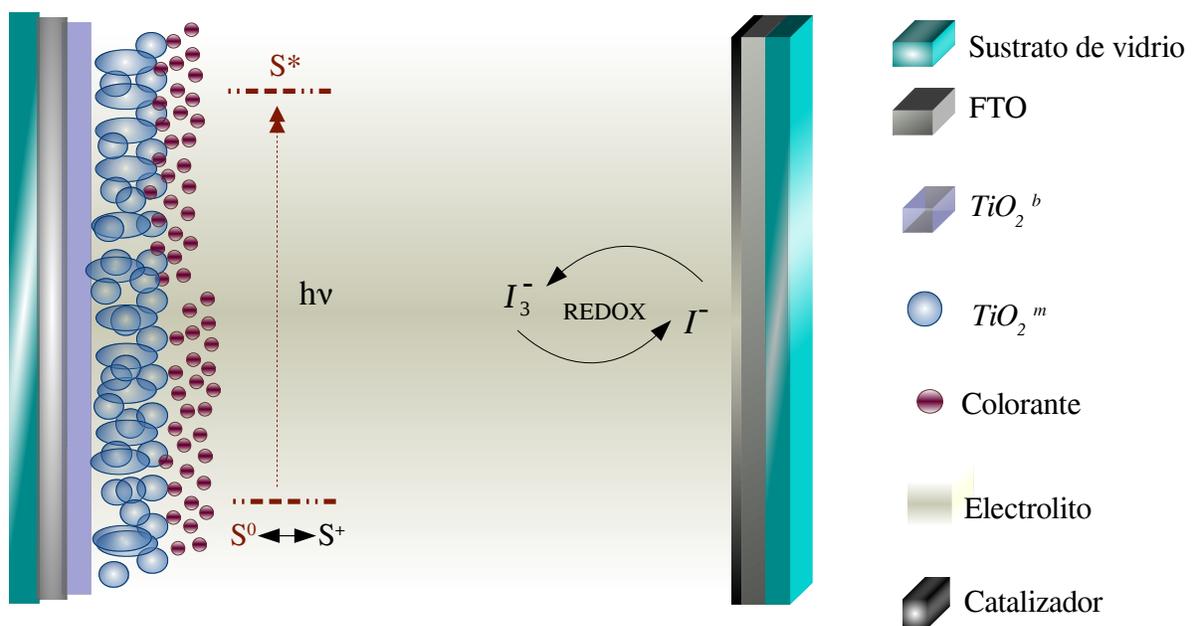
Las celdas solares tipo DSSC basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito, el proceso en que generan energía eléctrica es semejante a la fotosíntesis. La interfaz electrolito-semiconductor es lo que constituye en cierta medida una ventaja frente a otras uniones sólidas y supone un abaratamiento de los costos en el diseño de celdas solares [O'regan & Graetzel, 1991].

El electrodo de trabajo de una celda tipo DSSC esta compuesto por un sustrato conductor de  $SnO_2:F$  (FTO), sobre el cuál se deposita una película bloqueadora y una película mesoporosa de  $TiO_2$ , esta última es sensibilizada con un colorante. El  $TiO_2^m$  sensibilizado se pone en contacto con un electrolito  $I^-/I_3^-$ . El contraelectrodo se elabora depositando sobre el FTO una película de Pt. Los procesos de absorción de luz y transferencia de electrones en una celda DSSC se realizan por separado y son:

- **Absorción del fotón por el colorante.** Al incidir luz sobre el colorante este pasa de un estado base  $S^0$  a un estado excitado  $S^*$  (LUMO), dejando al colorante ionizado positivamente en un estado  $S^+$ .
- **Inyección de electrones del colorante a la banda de conducción del  $TiO_2$ .** El electrón pasa de un estado  $S^*$  a la banda de conducción del  $TiO_2$  en donde los electrones tienen la

suficiente energía para viajar a través de la red cristalina del  $TiO_2$  y llegar al  $SnO_2:F$  para circular por un circuito externo.

- **Regeneración del colorante.** El colorante vuelve a su estado original tomando electrones de los iones de  $I^-$ .
- **Regeneración del electrolito.** Después de que el colorante es regenerado el electrolito forma iones  $I_3^-$ . Cuando estos interactúan con la película de Pt, se lleva a cabo una reacción redox formando nuevamente iones  $I^-$ .



**Figura 3.1:** Estructura y funcionamiento de una celda solar sensibilizada

Las transferencias de carga descritas se llevan a cabo debido a la diferencia entre los niveles energéticos de los componentes de la celda. En la figura 3.1 se ilustra la estructura de la celda y las principales reacciones que se llevan a cabo para su funcionamiento.

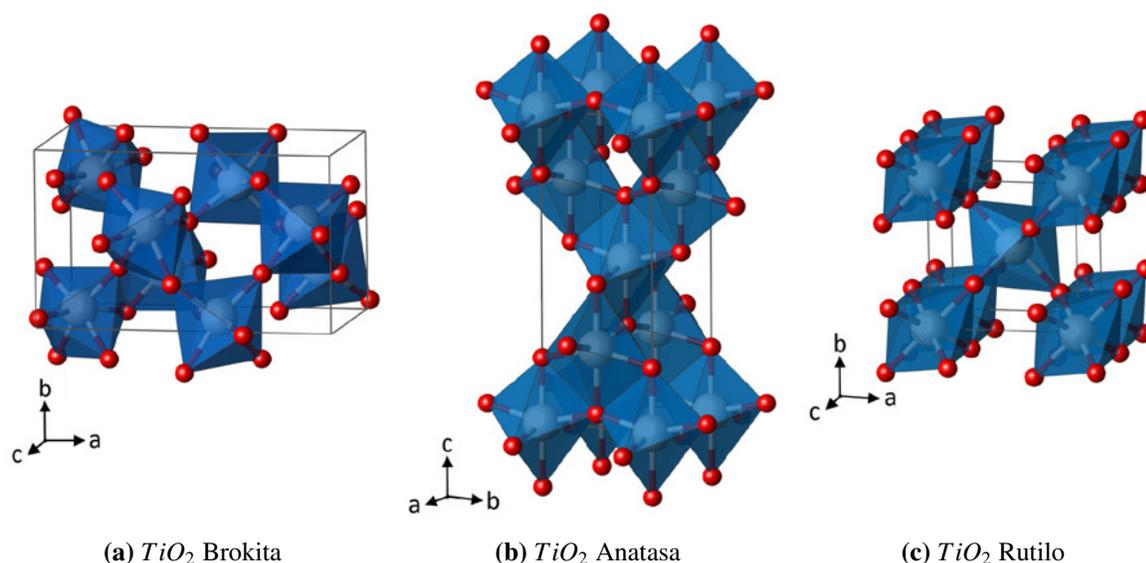
### 3.1. Semiconductor $TiO_2$

El dióxido de titanio  $TiO_2$  presenta baja toxicidad y tiene un costo de producción bajo, además de esto presenta buenas propiedades ópticas y electrónicas y es considerado como un compuesto anfótero. Un compuesto anfótero es un compuesto que puede actuar como ácido o como base dependiendo de las sustancias con las que reaccione. Estas características lo ubican como un material que puede utilizarse en diversas aplicaciones, que van desde la elaboración de productos cosméticos, hasta su uso en desarrollo de celdas solares. El  $TiO_2$  se presenta comúnmente en tres fases cristalinas, anatasa (octaédrica), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica), un esquema de estas estructuras se puede observar en la Figura 3.2 y los valores de los parámetros de red correspondientes a cada fase se presentan en la Tabla 3.1 [Landmann et al., 2012].

**Tabla 3.1:** Valores de los parámetros de red del  $TiO_2$

Fase cristalina	Parámetro de red [Å]		
	a	b	c
Brokita	9.1600	5.4300	5.1300
Anatasa	3.7842	3.7842	9.5146
Rutilo	4.5937	4.5937	2.9581

El compuesto  $TiO_x$  es estable con  $x < 2$  y esta falta de estequiometría se asocia a vacantes de oxígeno en la red. Las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. Los iones  $Ti^{3+}$  actúan como donadores de electrones, y por lo tanto el material es un semiconductor tipo n [Brajša et al., 2004]. En la fase anatasa del  $TiO_2$ , el átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno, esta fase ha sido utilizada en la elaboración de celdas solares sensibilizadas, en esta fase cada octaedro contacta con otros ocho vecinos, 4 por las aristas y 4 por los vértices.



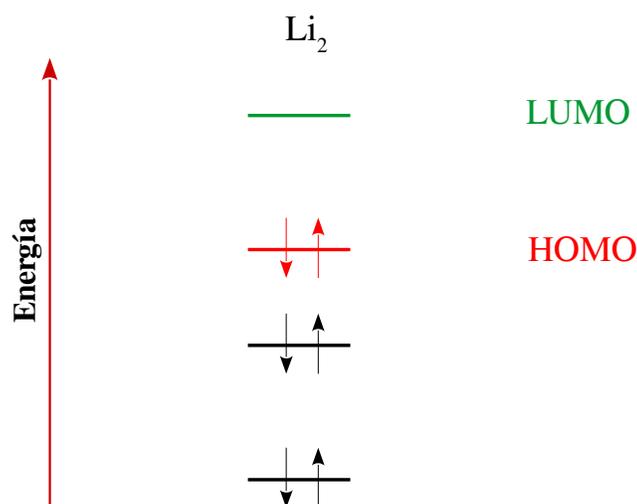
**Figura 3.2:** Fases cristalinas del  $TiO_2$

Fuente: Landmann, M., Rauls, E., and Schmidt, W. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite  $TiO_2$ . *Journal of physics: condensed matter*, 24(19), 195503.

## 3.2. Colorante Ru – N719

Existen organismos en la naturaleza que basan su funcionamiento en grandes sistemas de orbitales moleculares (OMs)  $\pi$ -deslocalizados, que son OMs en los que los electrones tienen la libertad de moverse alrededor de la molécula o de los átomos que la forman. Estos OMs deslocalizados están formados por electrones de orbitales  $p$  de átomos adyacentes [Chang et al., 2002]. De acuerdo a la forma en la que los electrones van ocupando los OMs (orbitales moleculares) existe un orbital molecular ocupado con mayor energía llamado HOMO (High energy Occupied Molecular Orbit) y un orbital molecular de mayor energía desocupado conocido como LUMO (Low energy Unoccupied Molecular Orbit) conocidos como orbitales moleculares de frontera. La diferencia de energía entre HOMO y LUMO denominada HOMO-LUMO es generalmente la excitación electrónica de menor energía que es posible en una molécula [UTexas, 2017]. Como ejemplo en la Figura 3.3 se muestran los niveles HOMO-LUMO para la molécula  $Li_2$ . Debido a las características de los OMs HOMO y LUMO estos se pueden comparar con la banda de valencia y la banda de conducción en semiconductores cristalinos. Un ejemplo de estos organismos

son aquellos que contienen clorofila, como las plantas verdes, algas y algunas bacterias. Estos organismos por medio de la fotosíntesis utilizan la energía solar para producir energía química. En el proceso de la fotosíntesis, la clorofila se encarga de la absorción de la luz y transferencia de electrones hacia otras moléculas. Cuando una molécula de clorofila absorbe energía de un fotón, pasa de un estado fundamental (HOMO) a uno excitado (LUMO) que es capaz de transferir electrones a otra molécula, comportándose como un agente reductor (donador de electrones).

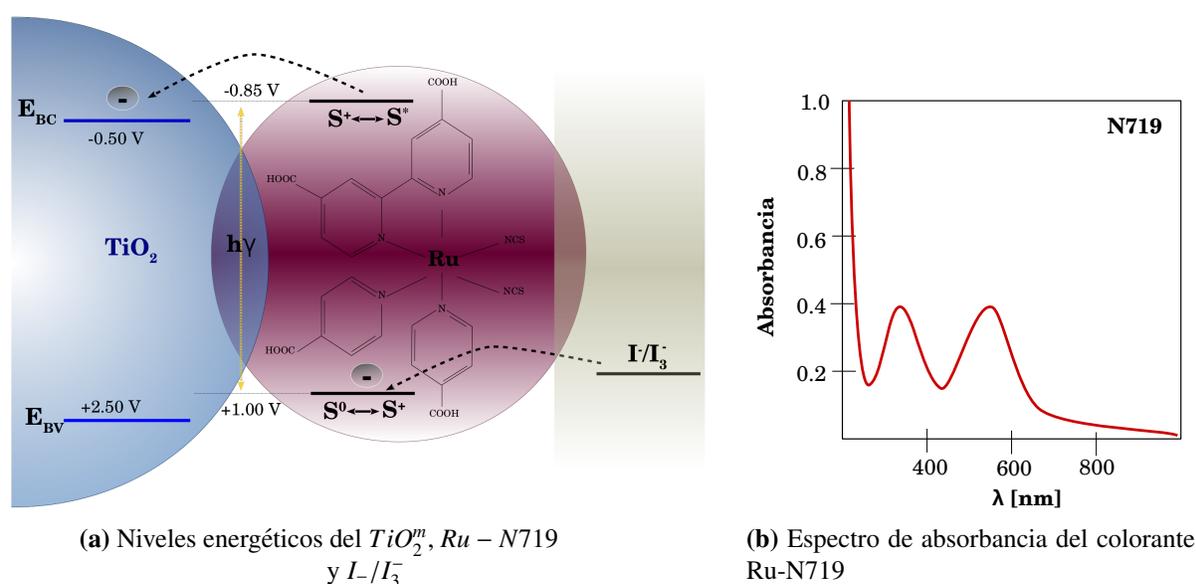


**Figura 3.3:** Orbitales moleculares de frontera de la molécula de  $Li_2$

La función del colorante en una celda tipo DSSC es absorber los fotones provenientes de la luz incidente. La investigación en las propiedades de los colorantes para la elaboración de celdas solares se ha basado en el estudio de pigmentos complejos que contienen elementos de transición como el Ru (II), Os (II), Pt (II), Re (II), Cu (II) y Fe (II), de los cuales sobresalen los sensibilizadores elaborados a base de Ru, alcanzando eficiencias que van del 9.11 % al 11.12 % [Armendáriz M. et al., 2014].

Un buen colorante sensibilizador en una celda tipo DSSC debe ser lo suficientemente estable como para soportar  $10^8$  ciclos de excitación / inyección / regeneración, equivalentes a 20 años de exposición a la luz natural. El ciclo comienza cuando el colorante inyecta un electrón a la banda de conducción del  $TiO_2^m$  que es el que se encarga del transporte de carga. Para realizar esta función de manera eficiente, el colorante debe ser capaz de absorber fotones en una longitud de

onda de al rededor de los 920 nm, el estado excitado  $S^*$  del colorante debe estar al nivel del límite inferior de la banda de conducción del  $TiO_2^m$ , el potencial redox debe ser suficientemente positivo para que pueda ser regenerado por la donación de electrones del electrolito [Grätzel, 2004]. En la Figura 3.4a se ilustra el proceso de transferencia de carga entre el electrolito, el colorante  $Ru - N719$  y el  $TiO_2^m$  y se indican los valores energéticos del estado base  $S^0 \longleftrightarrow S^+$  (HOMO), y su estado excitado  $S^+ \longleftrightarrow S^*$  (LUMO), así como los valores de la energía para la banda de conducción  $E_{BC}$  y la banda de valencia  $E_{BV}$  del  $TiO_2^m$  [Lee et al., 2007].



**Figura 3.4:** Esquema de transferencia de carga entre el electrolito, colorante y  $TiO_2^m$

### 3.3. Electrolito

En una celda tipo DSSC la función del electrolito es la regeneración del colorante y el transporte de carga entre los dos electrodos, para que esto se lleve a cabo de una manera eficiente, el par redox debe de ser menos negativo que el nivel de oxidación del colorante, debe permitir una lenta recombinación de electrones en la interfase entre colorante y electrolito, además debe presentar una despreciable absorción en longitudes de onda correspondientes al espectro visible, una rápida transferencia de electrones y debe tener una buena estabilidad fotoquímica [Yu, 2012]. El electrolito que cumple con estas características y ha sido el más utilizado en la

elaboración de celdas tipo DSSC es el  $I^-/I_3^-$ .

### 3.4. Película conductora transparente $\text{SnO}_2:\text{F}$

Una componente fundamental en la elaboración del electrodo de una celda solar tipo DSSC es una película delgada capaz de conducir electricidad. Generalmente se utiliza de óxido de indio dopado con estaño  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) y óxido de estaño dopado con flúor  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO). El óxido de estaño dopado con fluor  $\text{SnO}_2:\text{F}$  es considerado un semiconductor tipo n debido a sus vacancias de oxígeno que actúan como donantes de electrones [Garnica Pérez et al., 2013]. El  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ha reportado una resistividad baja, del orden de  $8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  y una transmitancia del 75 % en el rango del visible [Mario et al., 2012], estas características lo han hecho el preferido para la elaboración de celdas solares además de que el costo de su elaboración es bajo.

### 3.5. Capa catalizadora

La capa catalizadora en una celda solar DSSC tiene la función de evitar el agotamiento de iones  $I^-$ , mediante la donación de electrones a los iones  $I_3^-$ . El catalizador más usado es el platino (Pt) debido a su alta actividad electrocatalítica. Para la elaboración del cotraelectrodo de una celda solar tipo DSSC el platino es depositado sobre el FTO. La desventaja que presenta el platino es su elevado costo por lo que se han probado otros materiales, como son el carbón y polímeros como el PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) [Hara & Arakawa, 2003]. La ausencia de esta capa catalizadora genera un decremento drástico en los parámetros de la celda solar, principalmente en el factor de llenado y en consecuencia en su eficiencia [Fang et al., 2004].



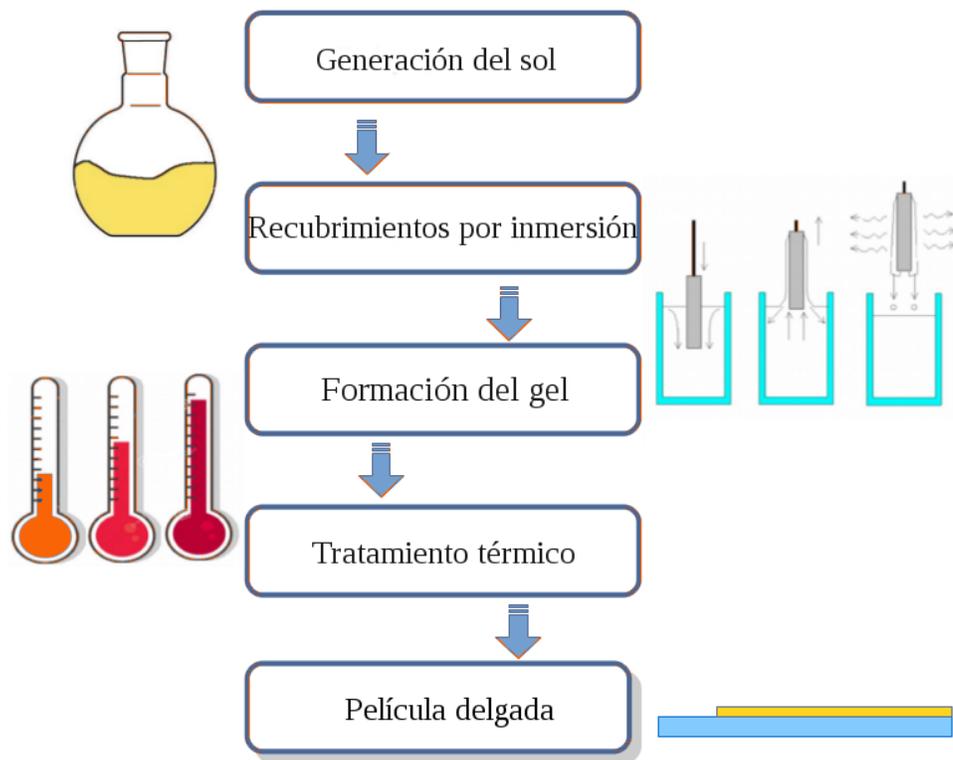
# 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntesis de $\text{TiO}_2$ compacto por depósito químico sol-gel

El proceso sol-gel es conocido desde hace varios años, los primeros geles de sílice fueron hechos en 1845 por M. Ebelmen en "Manufacture de Cèramiques de Sèrves" en Francia. Un sol es una suspensión estable de partículas coloidales en un líquido. Un gel es una red sólida tridimensional que se expande de manera estable a través de un medio líquido. La idea básica de este proceso es crear una red de óxido por reacciones de polimerización de un precursor químico disuelto en un medio líquido. Los precursores usados en la preparación del sol son sales metálicas inorgánicas y, más frecuentemente, compuestos metal-orgánicos (alcóxidos). La ruta sol-gel de los alcóxidos es la más utilizada y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y poli-condensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas. La hidrólisis es la reacción principal que conduce a la transformación de precursores alcóxidos en óxidos. Cuando dos moléculas están parcialmente hidrolizadas estas pueden unirse mediante una reacción de condensación [Escobar, 2001]. La hidrólisis y la policondensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajo las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto las partículas aumentan de tamaño, este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH [UCA, 2017]. Durante el proceso de formación de una película delgada mediante el proceso de recubrimientos por inmersión-extracción, partículas inorgánicas se concentran sobre la superfi-

cie de un sustrato al sumergirlo en la solución y retirarlo a una velocidad constante, este proceso involucra procesos complejos en los cuales interviene simultáneamente la fuerza de gravedad y la condensación [Brinker & Scherer, 2015]. Una de las principales características del proceso sol-gel es la irreversibilidad en el proceso de la formación de la película delgada y su elevada homogeneidad. Otra de sus ventajas, es la utilización de temperaturas moderadas que van de los  $400^\circ C$  a los  $1000^\circ C$  [Albella, 1993]. En la Figura 4.1, se muestra el diagrama del proceso sol-gel para la elaboración de la película de  $TiO_2^b$ .



**Figura 4.1:** Diagrama del proceso sol-gel para la formación de la película delgada de  $TiO_2^b$ .

Se preparó la solución sol-gel utilizando, isopropóxido de titanio, HCl, agua desionizada y alcohol. El proceso para realizar la solución sol-gel fue:

- Se mezcló, agua desionizada, HCl y alcohol etílico .

#### 4. Desarrollo experimental

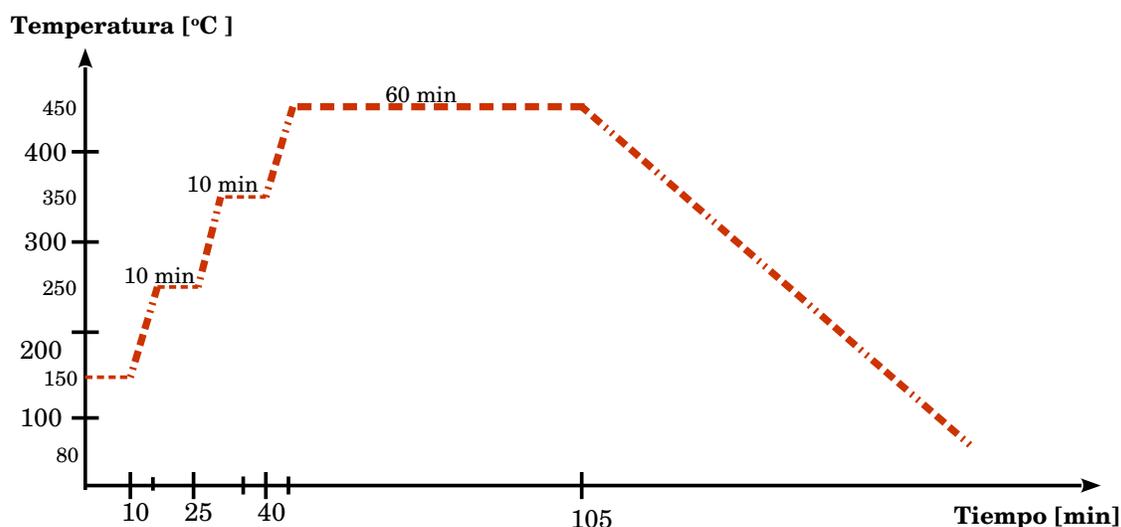
---

- b) Se añadió isopropóxido de titanio al alcohol etílico, que se encontraba en agitación a 450 rpm.
- c) La solución a), se agregó por goteo a una razón de 8 gotas por minuto a la solución b) y se dejó en agitación a 450 rpm por 24 hrs.

Se prepararon varias soluciones con concentraciones diferentes de isopropóxido de titanio de, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, y 7 %, en un volumen total de 50 ml. En la Tabla 4.1, se muestran las concentraciones de los reactivos utilizados para cada síntesis. Con las soluciones anteriores se hicieron recubrimientos por inmersión-extracción sobre vidrio Corning, silicio y vidrio conductor transparente, variando el número de inmersiones de 1 hasta 7 a una velocidad de 0.95 mm/s. Entre cada inmersión se aplicó un tratamiento térmico de 120°C por 20 min, por último los depósitos se sometieron a un tratamiento térmico como el que se muestra en la Figura 4.2. Comenzando en una temperatura de 150 °C se fue elevando en 100 °C cada 10 minutos hasta alcanzar los 450°C, a esta temperatura se dejó por 60 minutos. Los depósitos hechos sobre vidrios Cornig, fueron utilizados para determinar el valor banda de energía prohibida de la película de  $TiO_2^b$ . Los depósitos hechos sobre obleas de silicio se usaron para determinar el espesor y observar la morfología de la superficie de las películas por medio de microscopia SEM y las películas depositadas sobre vidrios conductores transparentes de  $SnO_2:F$  sirvieron para la elaboración del electrodo de trabajo de las celdas DSSC y para estudiar el tipo de contacto en la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$ .

**Tabla 4.1:** Concentraciones de los reactivos utilizados para la síntesis de la película compacta de  $TiO_2$

Isopropóxido de titanio [ %]	[ml]	HCl [ml]	H <sub>2</sub> O [ml]	Alcohol [ml]
1	0.5	0.75	1	47.75
2	1.0	0.75	1	47.25
3	1.5	0.75	1	46.75
4	2.0	0.75	1	46.25
5	2.5	0.75	1	45.75
6	3.0	0.75	1	45.25
7	3.5	0.75	1	44.75



**Figura 4.2:** Rampa de temperatura para la elaboración de película  $TiO_2^b$

## 4.2. Síntesis de $TiO_2^m$ mesoporoso

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El solvente más común es el agua, por lo que recibe el nombre de síntesis hidrottermal, a temperaturas por arriba de los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 bar se llevan a cabo reacciones heterogéneas en el medio acuoso. Una característica distintiva de la síntesis hidrottermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema. La elaboración de nanopartículas de  $TiO_2$ , se llevo a cabo utilizando los siguientes reactivos.

- 24.36 ml de isopropóxido de titanio
- 4.62 ml de ácido acético
- 1.61 ml de ácido nítrico
- 119.41 ml de  $H_2O$  desionizada

El proceso inició colocando en un matraz bola de fondo plano isopropóxido de titanio y se puso en agitación a una velocidad de 450 rpm. El ácido nítrico se colocó en un embudo de adición y se agregó al isopropóxido de titanio a razón aproximada de 10 gotas por minuto, una vez terminado el goteo se dejó en agitación a 450 rpm por 15 min, pasado ese tiempo, se colocó la solución en un embudo de adición y se añadió al agua que se encontraba en agitación a 360 rpm en un matraz bola de fondo plano, una vez que terminó el goteo, se dejó en agitación a la misma velocidad por una hora. Cumplidos los 60 min de agitación se añadió el ácido nítrico, se colocó un serpentín previamente enfriado y en recirculación, la solución se calentó a 80°C durante 75 min, transcurrido el tiempo, se colocó la solución en una autoclave a 200°C durante 12 horas. Terminado el tratamiento térmico, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente y se retiraron los líquidos sobrantes. Por último se hicieron varios enjuagues a las partículas obtenidas agregando alcohol etílico y centrifugando la solución.

### 4.3. Elaboración del electrodo de trabajo

#### Pasta de serigrafía

Una de las técnicas de depósito utilizado en la elaboración de películas delgadas es la técnica por depósito de serigrafía. La serigrafía se basa en el principio de hacer pasar tinta a través de una plantilla que se fija a una malla tensada en un bastidor que puede ser metálico o de madera. La malla puede ser de fibras sintéticas o naturales, la calidad de la imagen impresa depende del tejido de la malla, entre más fino sea, mejor será la imagen. El patrón que se imprime sobre la malla se hace con un material que sea resistente a la tinta que se utiliza, pueden ser de papel, acetatos, barniz o tinta litográfica. Para hacer la impresión se hace pasar la pasta sobre la malla con ayuda de un rasero de goma con la suficiente fuerza para imprimir el patrón [Dalley, 1992].

Las nanopartículas de  $TiO_2$  preparadas bajo procedimiento hidrotérmico, descrito en la sección anterior, se utilizaron para la elaboración de una pasta en la que se usaron los siguientes reactivos:

- 11.3 g de terpineol
- 1.8 g de  $TiO_2$
- 0.8 g de etilcelulosa
- 20 ml de alcohol etílico

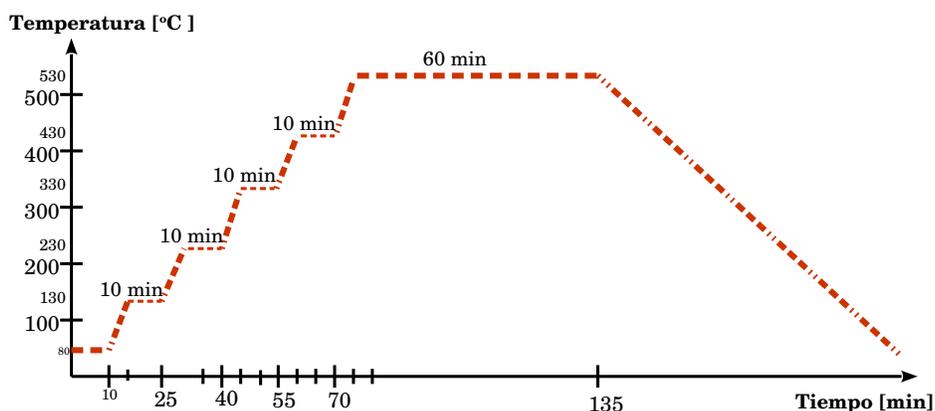
Se elaboraron dos soluciones. En una de ellas se mezclaron 5 ml de alcohol, etilcelulosa y terpineol. Por otro lado se mezclaron 5 ml de alcohol y  $TiO_2$ . Ambas soluciones se sometieron a un tratamiento ultrasónico hasta disolverse por completo. Posteriormente se mezclaron las dos soluciones y se les dio un tratamiento ultrasónico por 3 horas para homogeneizar la mezcla. Por último la solución final se colocó en un rotovapor a  $40^\circ C$  y una presión de vacío de -20 bar por 2.5 horas. La pasta resultante se depositó sobre un sustrato de vidrio cubierto con una película conductora de  $SnO_2:F$  de resistencia igual a  $16\Omega/\square$  utilizando una máquina de serigrafía ATMA-45PAB con un marco de aluminio y una malla de 140 hilos, el patrón impreso sobre el vidrio fue un rectángulo con un área de  $0.5\text{ cm}^2$ .



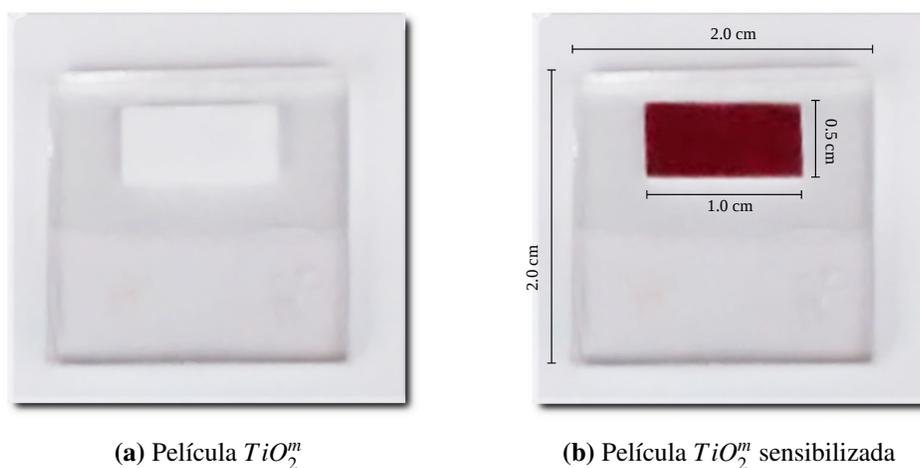
**Figura 4.3:** Máquina de serigrafía ATMA-45PAB.

#### 4. Desarrollo experimental

Para formar la película de  $TiO_2^m$ , cada depósito realizado se sometió al tratamiento térmico mostrado en la Figura 4.4, partiendo de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  se elevó la temperatura hasta los  $130\text{ }^\circ\text{C}$  y permaneció en esa temperatura por 10 minutos, se continuó elevando la temperatura  $100\text{ }^\circ\text{C}$  cada 10 minutos hasta alcanzar  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , en esta temperatura permaneció el depósito de la pasta de  $TiO_2$  por 60 minutos, la película resultante se muestra en la Figura 4.5. Una vez cumplidos los 60 minutos se estabilizó la mufla a una temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , después se sumergió en una solución  $0.5\text{ mM}$  de colorante Ru-N719 y alcohol etílico por 20 horas para sensibilizar la película de  $TiO_2^m$ . La película sensibilizada de  $TiO_2^m$  realizada se puede apreciar en la Figura 4.5b.



**Figura 4.4:** Rampa de temperatura para la elaboración de  $TiO_2^m$



**Figura 4.5:** Electrodo de trabajo

## 4.4. Elaboración del contraelectrodo

El contraelectrodo de la celda solar sensibilizada se elaboró utilizando un vidrio conductor transparente de  $SnO_2:F$  con una resistencia de  $7 \Omega/\square$ , al sustrato de vidrio se le realizaron dos orificios para facilitar el depósito del electrolito. Sobre el vidrio conductor se aplicaron 4 capas de una solución 40 mM de ácido cloroplatinico en isopropanol, cada depósito fue sometido a un tratamiento térmico de  $70^\circ C$  durante 20 minutos [Westermarck et al., 2002], finalmente los depósitos realizados se dejaron en una mufla a una temperatura de  $400^\circ C$  por 30 minutos.

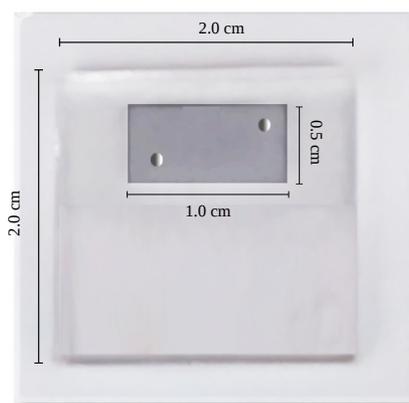
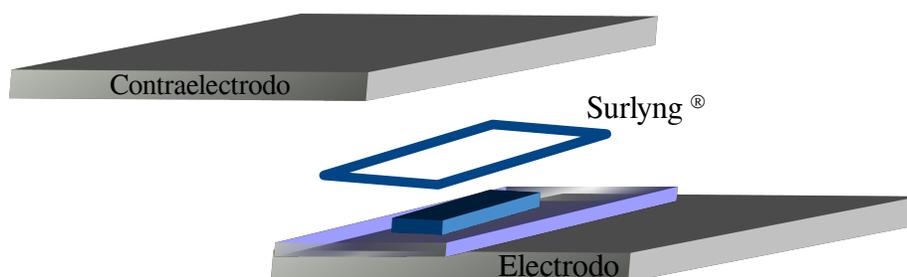


Figura 4.6: Contraelectrodo de platino

## 4.5. Ensamblado de una celda solar DSSC

Para unir el electrodo y el contraelectrodo de una celda tipo DSSC es necesario utilizar algún sellador que fije los electrodos y proporcione un espacio entre ellos garantizando que la interacción entre ambos sea únicamente a través del electrolito. El material utilizado en la elaboración de las celdas fue el polímero Surlyn<sup>®</sup> de Dupont con un espesor de  $25\mu m$ . El Surlyn<sup>®</sup> se colocó sobre el electrodo enmarcando la capa sensibilizada de  $TiO_2^m$ , sobre esta se colocó el contraelectrodo de forma que Surlyn<sup>®</sup> no coincida con los orificios realizados en el sustrato, en la Figura 4.7 se muestra el arreglo descrito.



**Figura 4.7:** Ensamblado de una celda solar DSSC

El sellado de la celda se llevo acabo ejerciendo una presión con unas pinzas sobre el arreglo tipo sándwich formado por los electrodos, y se colocó en una mufla a una temperatura de  $215^{\circ}\text{C}$  durante 90 segundos con el objetivo de crear un sellado uniforme. Transcurrido el tiempo en la mufla, se dejo enfriar el arreglo a temperatura ambiente y se añadieron 0.05 ml de electrolito por medio de los orificios en el contraelectrodo. Como último paso se sellaron los orificios utilizando Surlyn® y un vidrio precalentado a  $215^{\circ}\text{C}$  con el objetivo de evitar fugas de electrolito.

El electrolito fue preparado utilizando una concentración 0.6 M de 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 0.1 M de yoduro de litio (LiI), 0.1 M de tiocianato de guanidina (GuSCN), 0.5 M de 4-tertbutilpiridina (TBP) y 0.05 M de yodo ( $I_2$ ) en una mezcla del 85 % de acetonitrilo y 15 % de valeronitrilo [Wang et al., 2003] [Wang et al., 2005].

## 4.6. Técnicas analíticas

Para determinar las propiedades del material elaborado se hace uso de diferentes técnicas que arrojan resultados sobre las características específicas de éste, como puede ser el tipo de estructura, propiedades eléctricas y ópticas. En esta sección se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de la película de  $TiO_2^b$ ,  $TiO_2^m$  y las celdas solares DSSC.

### 4.6.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en un sólido cristalino se da solo para aquellos planos que producen interferencia constructiva que ocurre cuando la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente encuentra planos ( $hkl$ ) de partículas separados una distancia  $d$  a cierto ángulo  $\theta$ , de tal forma que se cumple la siguiente relación conocida como Ley de Bragg.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

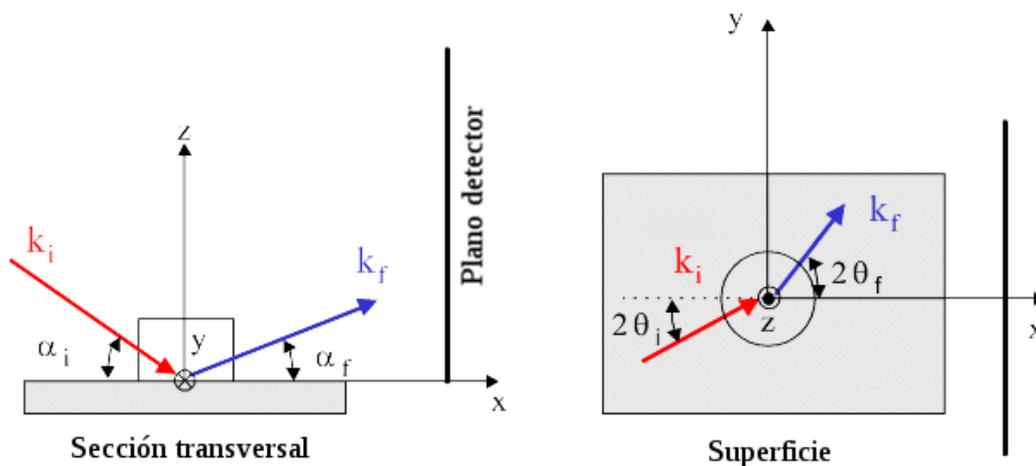
El espectro de difracción de rayos X obtenido es característico de un material con una estructura cristalina y una distancia entre planos atómicos determinados. Comparando los espectros de DRX experimentales con los reportados en bases de datos PDF (Powder Diffraction Files) se puede identificar la fase, estructura cristalina y constante de red de la muestra en estudio. La técnica de difracción de rayos-X (DRX) da información precisa sobre las estructuras cristalinas presentes en las películas delgadas sintetizadas.

El estudio de Rayos X se realizó usando el equipo Rigaku DMAX 2200, que utiliza la técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction). Los estudios convencionales de rayos X realizados a películas delgadas por lo general produce una señal débil, sobresaliendo la señal del sustrato, la técnica GIXRD se ilustra en la Figura 4.8, esta consiste en realizar el barrido a  $2\theta$  con ángulo de incidencia rasado fijo, que es generalmente colocado unos pocos grados sobre el ángulo crítico para lograr reflexión total del material, con el objetivo de que el haz realice una trayectoria sobre la película y de esta manera atenuar la señal del sustrato [Rigaku, 2016]. Mediante el uso del software Jade 6.5 el equipo calcula el ancho a la altura media del pico de difracción, parámetro necesario para determinar el tamaño de cristal en la ecuación de Debye-Scherrer dada por:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos\theta} \quad (4.2)$$

Donde  $\beta$  es el tamaño promedio de grano,  $k = 1$  y es el factor de forma del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $\theta$  es la posición del pico de difracción y  $FWHM(S)$  es el

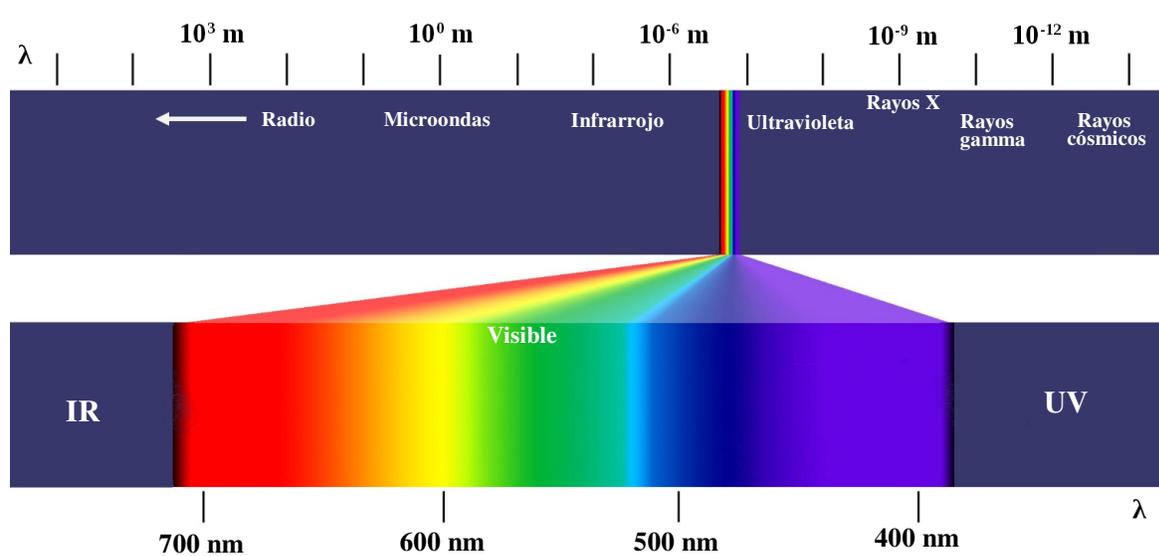
ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra [García, 2007].



**Figura 4.8:** Funcionamiento de la técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasado.

#### 4.6.2. Espectrofotometría UV-vis

Se usa el término espectro electromagnético para referirse a la radiación electromagnética, en la Figura 4.9 se muestran las diferentes regiones en las que se clasifica el espectro electromagnético, en función de su longitud de onda  $\lambda$ , además se muestra una ampliación de la región con longitudes de onda que van desde los 400 a los 700, el ojo humano es sensible a estos valores de  $\lambda$ , por lo que a esta región del espectro electromagnético se le conoce como luz visible [Halliday et al., 1999]. Una técnica comúnmente utilizada para determinar algunas de las propiedades ópticas de los materiales como son la transmitancia, reflectancia y absorbancia, es la espectroscopia Uv-vis que basa su funcionamiento en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética de longitudes de onda que van desde 10 a 750 nm, correspondientes al ultravioleta y visible [Eugene, 1999]. El instrumento utilizado en la espectrofotometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-vis y mide la intensidad de luz transmitida o reflejada en una muestra.



**Figura 4.9:** Espectro electromagnético

La magnitud de la banda de energía prohibida puede determinarse estableciendo una relación entre el coeficiente de absorción óptico  $\alpha$  y la energía del fotón  $h\nu$  de la siguiente forma,  $(\alpha h\nu)^{(m)}$  y  $(E - h\nu)$ ,  $m$  determina el tipo de transición en el material, si  $m = 2$  se trata de una transición indirecta y si  $m = 1/2$  el material tiene una transición directa,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente. El coeficiente de absorción puede ser determinado mediante la relación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{[1 - R(\lambda)]}{T(\lambda)} \right] \quad (4.3)$$

Donde  $R(\lambda)$  y  $T(\lambda)$  son la reflectancia y transmitancia óptica en función de la longitud de onda de la luz incidente y  $d$  el espesor de la película. Al realizarse una gráfica  $(\alpha h\nu)^{(m)}$  vs  $(E - h\nu)$ , para cierto valor de  $\nu = \nu_0$ , se tiene que  $(\alpha h\nu)^{(m)} = 0$ , lo que resulta en un valor para la energía de  $E = h\nu E_g$  [González & Santiago, 2007].

El estudio de espectrofotometría consistió en medir transmitancia óptica, reflectancia especular y reflectancia difusa a las películas de  $TiO_2^b$  y  $TiO_2^m$ . El instrumento utilizado fue un espectrofotómetro UV-3101PC marca SHIMADZU.

### 4.6.3. Determinación de la fotoconductividad de la película de $TiO_2^b$

La conductividad eléctrica en los materiales semiconductores depende no solo de la temperatura. Al incidir algún tipo de radiación electromagnética se puede excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, la condición que se tiene que cumplir para que esto suceda es que la frecuencia de la radiación incidente sea mayor al valor de la banda de energía prohibida del semiconductor [Hlawiczka, 1977].

Conociendo el valor de la fotoconductividad del material se puede determinar la fotosensibilidad  $S$  que es una propiedad que permite determinar que tan sensible es un material cuando es iluminado con una radiación electromagnética. La fotosensibilidad puede ser determinada mediante la relación:

$$S = \frac{\sigma_{luz} - \sigma_{osc}}{\sigma_{osc}} \quad (4.4)$$

Donde  $\sigma_{luz}$  es la fotoconductividad bajo iluminación y  $\sigma_{osc}$  es el valor de la fotoconductividad en la oscuridad.

Si se considera una muestra uniforme de semiconductor depositada sobre un sustrato, la fotoconductividad puede ser calculada por la siguiente expresión:

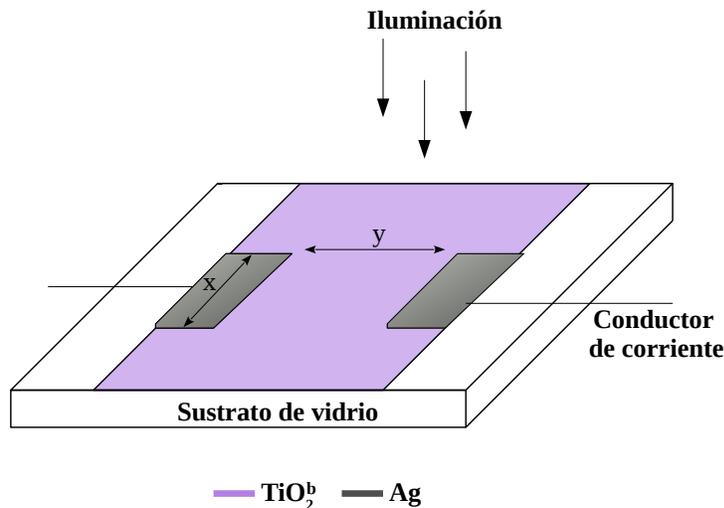
$$\sigma = \frac{1}{R \cdot d} \cdot \frac{y}{x} \quad (4.5)$$

El valor de  $R$  se calcula utilizando la relación de Ohm  $V = RI$ . La resistividad de un material se determina mediante la ecuación:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (4.6)$$

Para determinar la fotoconductividad de la la película de  $TiO_2^b$ , se utilizaron depósitos realizados por el método sol-gel sobre vidrio Cornig con tres recubrimientos por inmersión. Con el propósito de obtener una mejor lectura de la medición sobre la película compacta de  $TiO_2$  se hicieron dos depósitos de plata con una longitud  $x = 1cm$  y se dejó un espacio entre ellos de  $y = 1cm$ , este arreglo se muestra en la Figura 4.10.

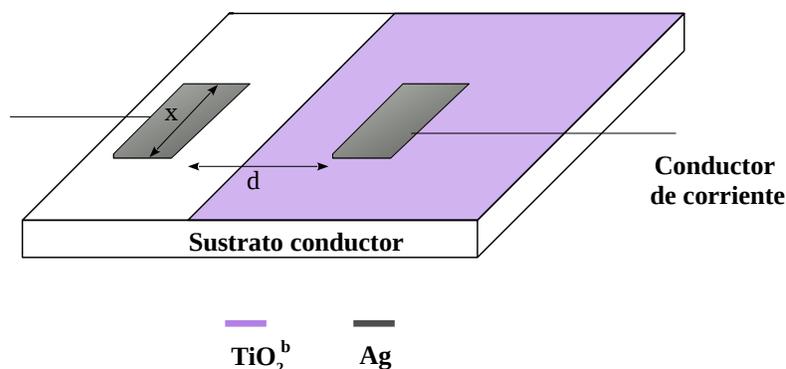
Utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230. (-100 a 100 ) V, un electrómetro Keithley 619 (1-E-14 a 2 ), ambos con interfaz GPIB para comunicación con una computadora, una fuente de luz, una lámpara de tungsteno halógeno de 100W y un simulador solar Oriel de 1000W, se realizaron curvas de fotorrespuesta, midiendo la corriente que circula sobre la muestra de  $TiO_2^b$  mientras se aplicaba un voltaje constante de 10V durante 90 segundos, de los cuales los 30 segundos iniciales se midieron en la oscuridad, consecutivamente 30 segundos bajo iluminación y los 30 segundos restantes en la oscuridad.



**Figura 4.10:** Diagrama del arreglo utilizado para medir la fotorrespuesta de la película de  $TiO_2^b$

#### 4.6.4. Determinación del tipo de contacto en la unión $SnO_2:F/TiO_2^b$

Para determinar el tipo de contacto que se da en la unión del semiconductor  $TiO_2^b$  y la película de  $SnO_2:F$  se realizaron películas de  $TiO_2^b$  utilizando el método sol-gel descrito en la sección 4.1 sobre los vidrios conductores transparentes, sobre la película  $TiO_2^b$  se colocó un electrodo de plata y otro sobre la película conductora, ambos separados por una distancia  $d = 1cm$ , el arreglo descrito se muestra en la Figura 4.11.

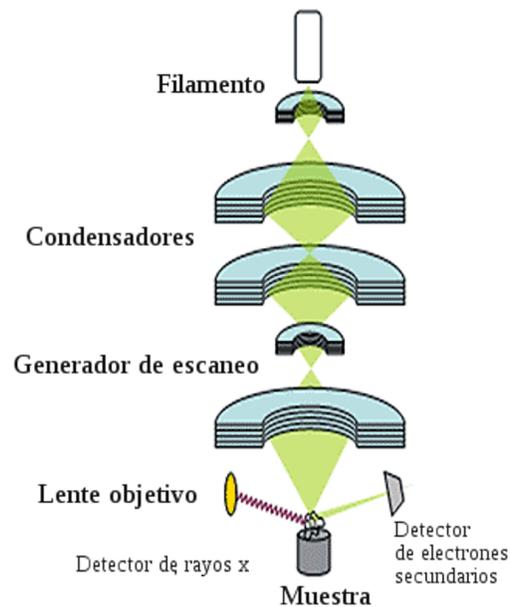


**Figura 4.11:** Arreglo para determinar el tipo de unión metal-semiconductor en la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$ .

Con el equipo que se utilizó para medir las curvas de fotorrespuesta se realizaron mediciones de la relación corriente-voltaje, aplicando un voltaje variable de  $-1V$  a  $1V$ .

#### 4.6.5. Microscopia electrónica de barrido

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), permite la caracterización de un objeto pequeño mediante la formación de una imagen ampliada de su superficie utilizando un haz de electrones. A diferencia de la microscopia óptica, un micrografía realizada utilizando microscopia electrónica permite estudiar las secciones transversales del material que se está estudiando. El principio de funcionamiento se muestra en la figura 4.12, un haz de electrones procedente de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra del haz incidente de entre 0.5 y 30 KeV, esta señal crea una capa superficial sobre la muestra del orden de 50 a 100 Å. Estos electrones poseen baja energía de alrededor de 50 eV, debido a esto pueden ser desviados y con esto generan información de la muestra de las zonas que están fuera del detector.



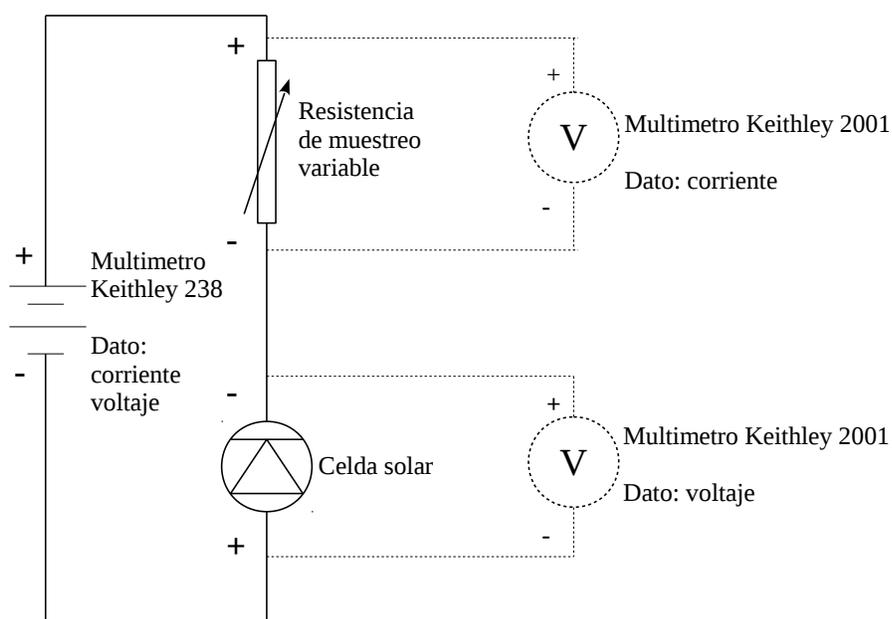
**Figura 4.12:** Diagrama de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

El estudio de microscopía electrónica de barrido se realizó utilizando el equipo Hitachi FE-SEM modelo S-5500 instalado en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM (IER-UNAM). En esta prueba se utilizaron las muestras de  $TiO_2^b$  depositadas sobre un silicio bajo la técnica sol-gel, el área de la película fue de aproximada  $0.3 \text{ mm}^2$ . A las diferentes películas se le tomaron dos micrografías, una de su sección transversal para determinar su espesor y otra realizada a la superficie de la muestra para observar la homogeneidad del depósito.

#### 4.6.6. Caracterización de celdas solares sensibilizadas

Para determinar el voltaje de circuito abierto  $V_{ca}[V]$ , la corriente de corto circuito  $J_{cc}[mA]$ , el factor de llenado  $FF$  y la eficiencia  $\eta[\%]$ , de las celdas solares tipo DSSC realizadas, se utilizó un sistema de simulación solar y medición de curvas  $J - V$ . El equipo está compuesto por una lámpara de halógeno ELH de 127 V a 300 W, que es calibrada utilizando un Variac (transformador variable) a una potencia de 1 sol (equivalente a  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ) con respecto a la  $J_{cc}$  de una celda solar comercial MP3-25 con  $V_{ca} = 4.1 \text{ V}$  y  $J_{cc} = 35 \text{ mA/cm}^2$ . La lámpara está dentro de una caja cuyo interior es de color negro mate, para evitar la reflexión de la luz dentro

de la caja. Las curvas  $J-V$  se obtienen utilizando un programa realizado en LabView, el programa controla una fuente Keithley 238, que funciona como fuente/medidor de corriente/voltaje [Sánchez, 2016]. En la Figura 4.13 se muestran las conexiones realizadas para armar el equipo de medición de curvas  $J-V$ .



**Figura 4.13:** Digrama del equipo de medición  $J-V$

Para poner en funcionamiento equipo y obtener las curvas  $J-V$  el software solicita tres parámetros, uno de ellos llamado  $\Delta V[V]$  cuya función es controlar el incremento del voltaje suministrado en intervalos de  $0.1V$ , los dos restantes  $start V[V]$  y  $stop V[V]$  solicita los valores de voltaje de inicio y fin del programa [Sánchez, 2016]. El voltaje de inicio aplicado fue de  $-0.1V$  y el voltaje final de  $0.8V$ .



# 5

## RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización estructural de las películas  $TiO_2^b$  y  $TiO_2^n$ , proporcionados por los análisis de difracción de rayos X, espectrofotometría UV-Vis, microscopía electrónica de barrido (FE-SEM), las mediciones de fotorespuesta y curvas  $J-V$  de la película de  $TiO_2^b$ . Además se presenta el estudio de los parámetros de desempeño, corriente de corto circuito  $J_{cc}$  [mA], voltaje de circuito abierto  $V_{ca}$  [V], factor de llenado  $FF$ , y eficiencia de conversión  $\eta$  [%] de las celdas solares DSSC elaboradas, los cuales fueron determinados mediante el análisis de las curvas  $J-V$  correspondientes.

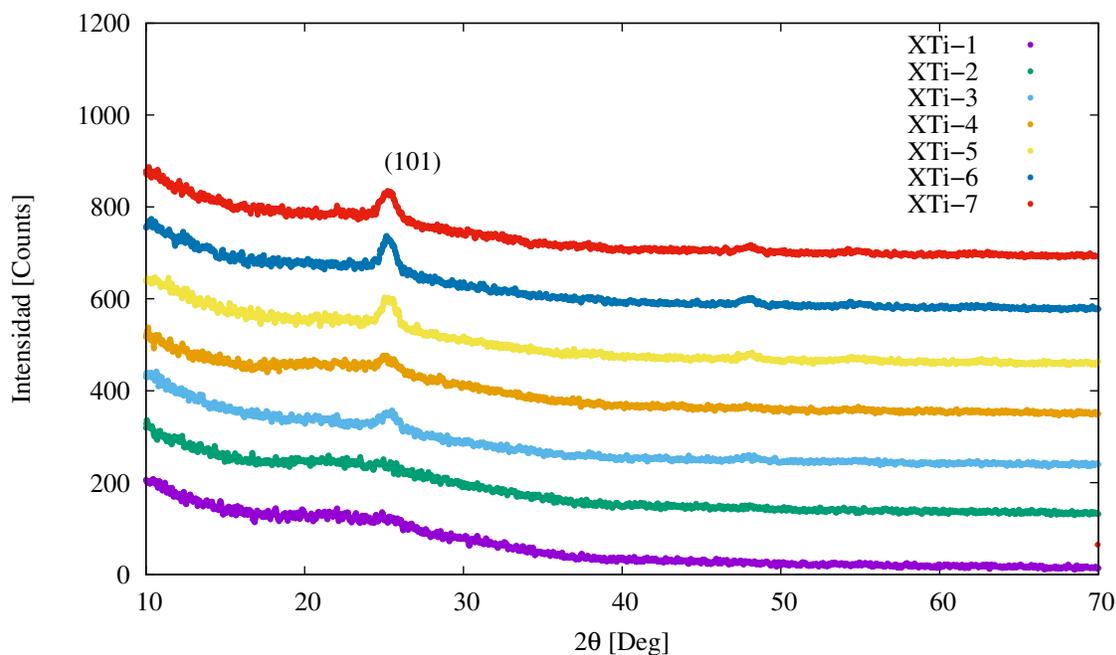
### 5.1. Caracterización de películas compactas de $TiO_2^b$

#### Estudio de difracción de rayos X

El dióxido de titanio con fase cristalina anatasa utilizado para la fabricación de la capa compacta  $TiO_2^b$ , ha arrojado muy buenos resultados en la elaboración de celdas solares tipo DSSC debido a sus propiedades eléctricas y ópticas adecuadas, buena estabilidad química, y su alta resistencia a la foto-corrosión, además de que ha mostrado una gran estabilidad termodinámica en valores de tamaño de cristal menores a 140 Å [Zhang & Banfield, 2002].

En la Figura 5.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XTi-n) correspondientes a diferentes muestras de  $TiO_2^b$ . El número n en el nombre del patrón de difracción indica la

concentración de isopropóxido de titanio utilizada en la preparación de la película  $TiO_2^b$ . Este estudio fue realizado utilizando el método GIXRD, con un ángulo de incidencia  $0.5^\circ$  sobre las películas de  $TiO_2^b$  depositadas sobre sustratos de vidrios. En la figura se puede apreciar el pico de difracción (101) a  $2\theta = 25$  en las muestras  $XTi-3$ ,  $XTi-4$ ,  $XTi-5$ ,  $XTi-6$ ,  $XTi-7$ , característico del  $TiO_2$  en fase anatasa (Anexo I: PDF#21 – 1272 Anatase). En las muestras  $XTi-1$  y  $XTi-2$  no se pudo medir el pico de difracción ya que su espesor era demasiado delgado y solo se logra apreciar el fondo del sustrato de vidrio.

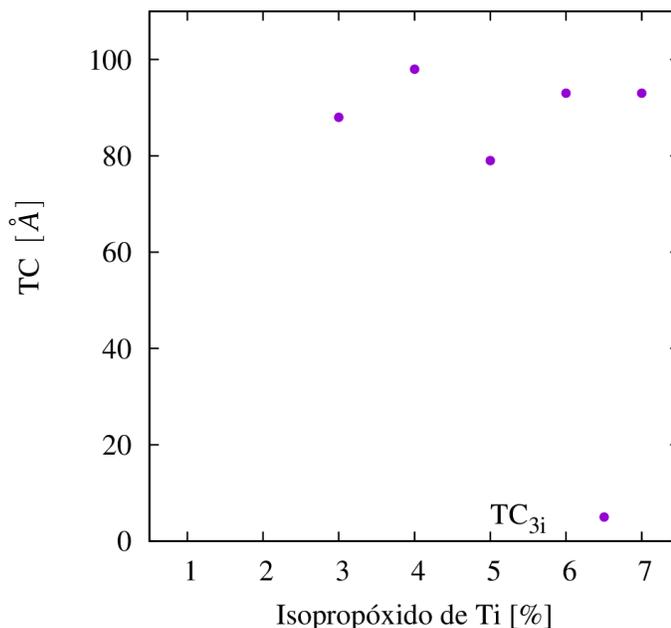


**Figura 5.1:** Patrones de difracción de rayos x de las diferentes películas de  $TiO_2^b$  con 3 recubrimientos, en fase anatasa.

En la Tabla 5.1 se muestran los valores del tamaño de cristal de las películas de  $TiO_2^b$  obtenidos por el programa Jade 6.5, donde se puede observar que los tamaños de cristal se encuentran entre los  $88 \text{ \AA}$  y  $93 \text{ \AA}$ . La dependencia entre el tamaño de cristal y la concentración de isopropóxido de titanio utilizada en la elaboración de la película de  $TiO_2^b$  se muestra en la Figura 5.2. Se puede apreciar un ligero decremento en el tamaño de cristal al aumentar la concentración del reactivo precursor.

**Tabla 5.1:** Tamaño de cristal de las películas de  $TiO_2^b$ , con 3 recubrimientos.

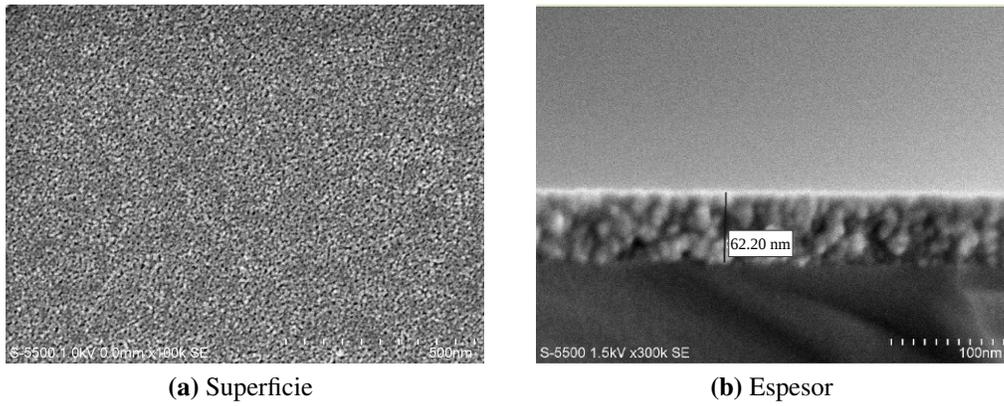
Isopropóxido de Ti [ %]	TC [Å]
1	—
2	—
3	88
4	98
5	79
6	93
7	93



**Figura 5.2:** Tamaño de cristal en función de la concentración de isopropóxido de titanio, de la película  $TiO_2^b$ , con 3 recubrimientos.

## Estudio de microscopia electrónica de barrido

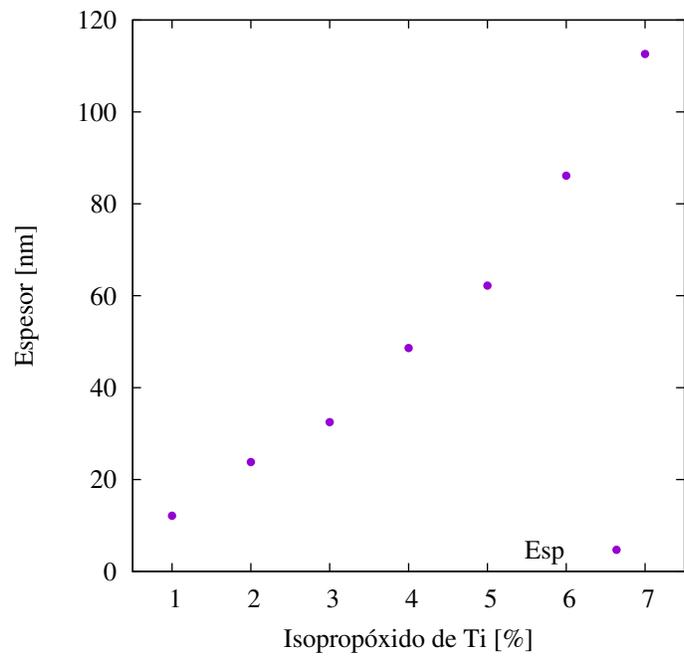
Una vez determinada la fase cristalina de las películas de  $TiO_2^b$ , se determinó el espesor midiendo la sección transversal y la morfología de la superficie de las películas, por medio microscopia electrónica de barrido. En la Figura 5.3 se muestran las micrografías de las películas de  $TiO_2^b$  elaboradas por el método de sol-gel con 3 recubrimientos, utilizando una concentración de isopropóxido de titanio del 5 %. De acuerdo a la literatura las celdas solares tipo DSSC se preparan utilizando una película de  $TiO_2^b$  con una concentración de isopropóxido de titanio del 3 % con 3 recubrimientos cuyo espesor reportado es de 200 nm [Velázquez, 2012]. Estas celdas han alcanzado eficiencias de conversión entre 3 % y 5 %. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de los espesores obtenidos para las películas  $TiO_2^b$  elaboradas con diferentes concentraciones de isopropóxido de titanio y 3 recubrimientos sol-gel. En la Figura 5.4 se puede observar una relación lineal entre los espesores de las películas de  $TiO_2^b$  y la concentración de isopropóxido de titanio.



**Figura 5.3:** Micrografías de la superficie y espesor de la película de  $TiO_2^b$  correspondiente a una concentración de isopropóxido de titanio del 5 % , elaborada con 3 recubrimientos.

**Tabla 5.2:** Espesores de las películas de  $TiO_2^b$  realizadas con 3 recubrimientos.

Isopropóxido de Ti [%]	Espesor [nm]
1	16.1
2	23.8
3	32.5
4	48.6
5	62.2
6	86.1
7	112.6



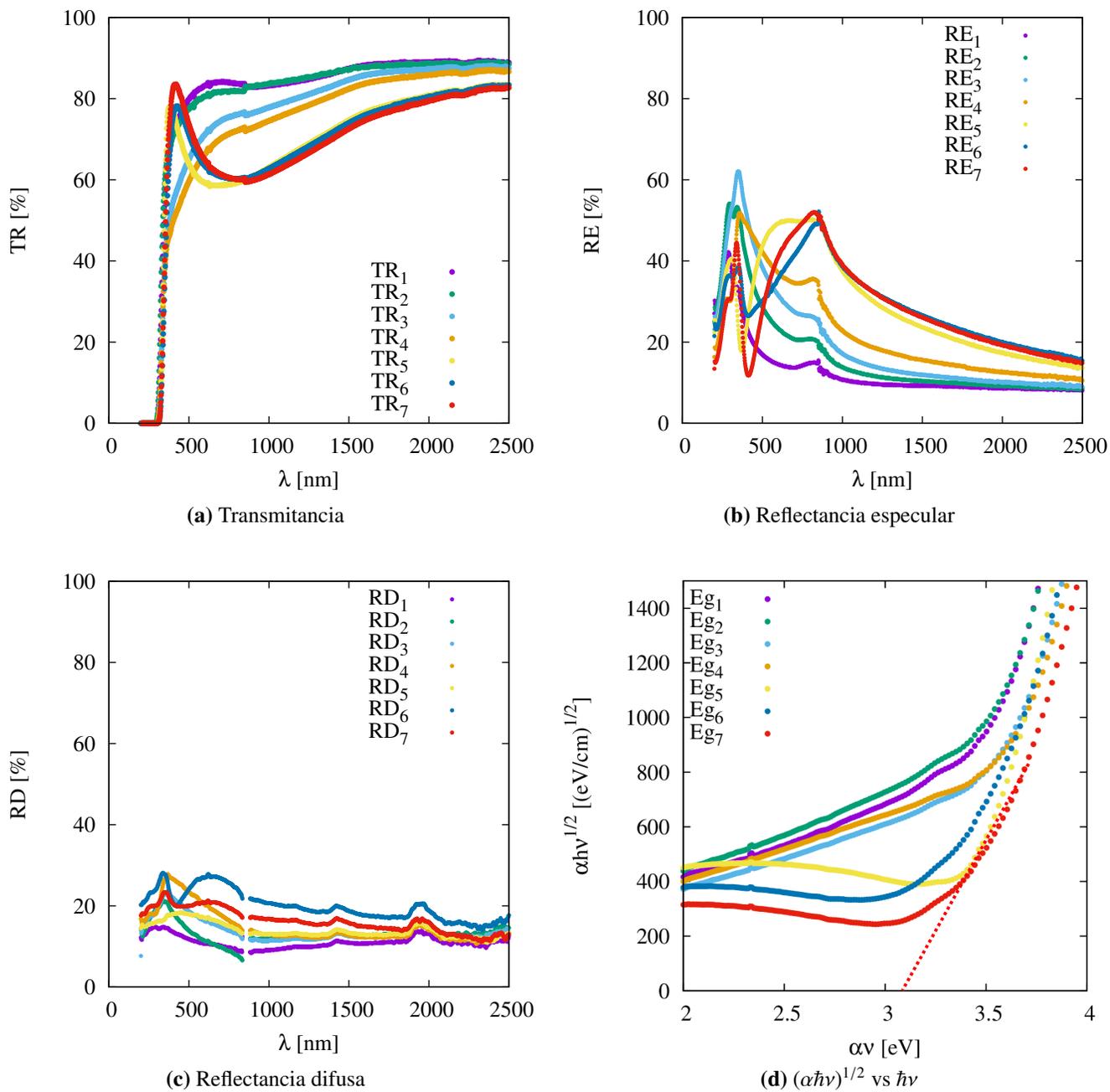
**Figura 5.4:** Espesores de película de  $TiO_2^b$  depositada con 3 recubrimientos en función de la concentración de isopropóxido de titanio.

## Estudio de espectrofotometría UV-vis

En la Figura 5.5 se muestran los espectros de transmitancia óptica  $TR$  [%], reflectancia especular  $RE$  [%] y reflectancia difusa  $RD$  [%], para las diferentes películas de  $TiO_2^b$ . Se puede observar que en las diferentes curvas  $TR$ ,  $RE$  y  $RD$  se presentan oscilaciones en longitudes de onda entre los 300 nm y 2000 nm, debido a la alta homogeneidad de la película ya que un haz de luz reflejado en la interface aire- $TiO_2$  puede interferir constructivamente con un haz de luz reflejado en la interface  $TiO_2$ -vidrio.

Las gráficas de transmitancia óptica correspondientes a las películas elaboradas con una concentración de isopropóxido de titanio igual al 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, muestran un comportamiento similar, su longitud de oscilación cambia hasta alcanzar una transmitancia del 80 % en el rango de 500 a 2500 nm. Por otra parte que las películas en las que se utilizó una concentración de isopropóxido de titanio de 5 %, 6 % y 7 %, muestran una disminución en la longitud de oscilación, reduciendo la transmitancia óptica a un valor mínimo del 60 % en valores de longitudes de onda de alrededor a los 700 nm, para después alcanzar un máximo de 80 % de transmitancia óptica, en un rango de longitud de onda cercanas al ultravioleta, entre los 400 nm y 500 nm. La reflectancia especular para todas las películas estudiadas muestran una reflexión máxima aproximada al 60 % por debajo de los 1000 nm, mientras que el valor más alto de reflectancia difusa fue menor al 30 %, en el rango de longitudes de onda en el rango de los 200 a los 2500 nm.

Los valores obtenidos en el análisis de espectrofotometría UV-Vis se utilizaron para determinar el valor de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor  $TiO_2^b$ , realizando una gráfica  $(\alpha h\nu)^{(m)}$  vs  $(h\nu)$  con  $m = 1/2$  cuando se presenta una transición indirecta. Las gráficas utilizadas para determinar  $E_g$  se muestran en la Figura 5.5d, donde el coeficiente de absorción  $\alpha$  se determinó utilizando la ecuación 4.3. El método para determinar el valor de la banda de energía prohibida  $E_g$ , fue propuesto por el físico Jan Tauc en 1966 y se basa en hacer una extrapolación en la región lineal de la gráfica  $(\alpha h\nu)^{(m)}$  vs  $(h\nu)$  donde la intersección con el eje x de la tangente a la curva derivada de un ajuste lineal indica el valor de la banda de energía prohibida. En la Figura 5.3, se muestra el valor de la banda de energía prohibida  $E_g$  para cada película de  $TiO_2^b$ , estos valores se encuentran entre 2.9 eV y 3.2 eV.

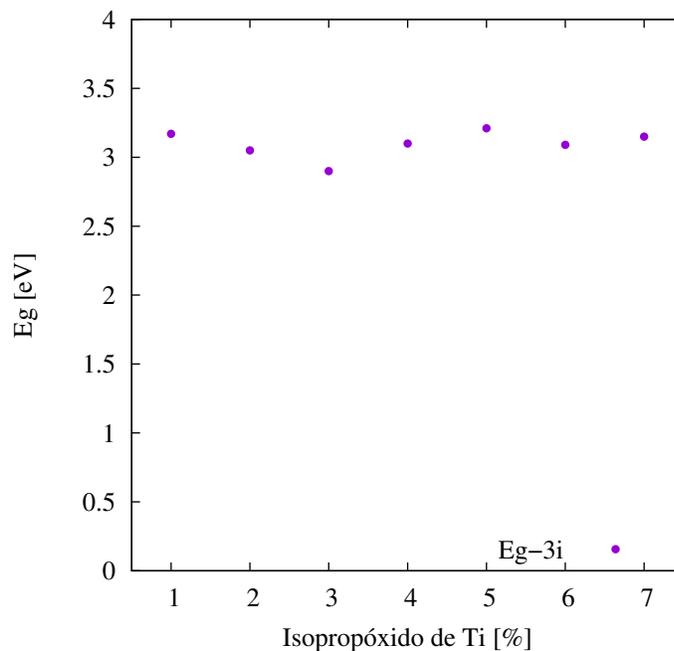


**Figura 5.5:** Gráficas de transmitancia, reflectancia especular, reflectancia difusa y relación entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón, de películas de  $TiO_2$ , con tres recubrimientos por inmersión.

Los valores de la banda de energía prohibida para películas delgadas de  $TiO_2$  depositadas por diferentes técnicas se encuentra entre los 3.2 y 3.4 eV [Jourdani et al., 2004] [Reddy et al., 2003].

**Tabla 5.3:** Valores de la banda de energía prohibida para las diferentes películas  $TiO_2^b$  elaboradas con 3 recubrimientos.

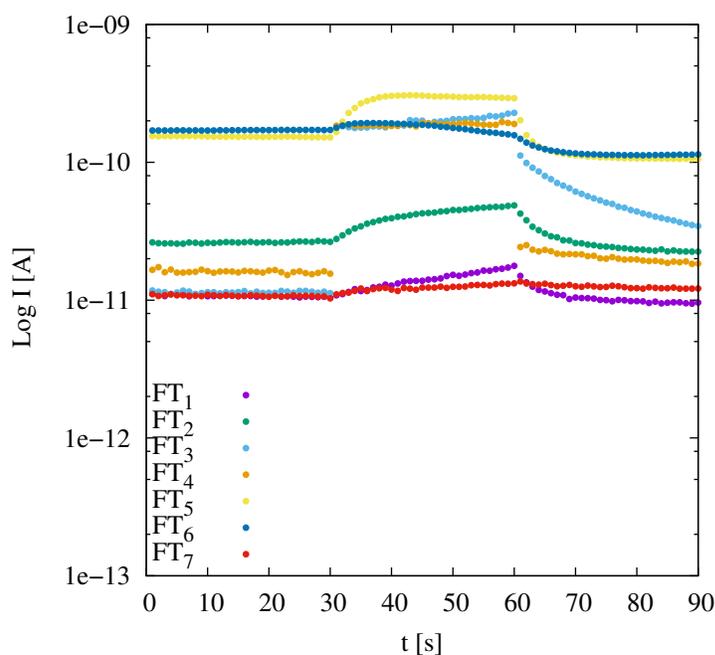
Isopropóxido de Ti [ %]	$E_g$ [eV]
1	3.17
2	3.05
3	2.90
4	3.10
5	3.21
6	3.09
7	3.15



**Figura 5.6:** Relación entre los valores de la banda de energía prohibida y la concentración de isopropóxido de titanio en la película  $TiO_2^b$ , depositadas con 3 recubrimientos.

## Curvas de fotorrespuesta

En la Figura 5.7, se muestra el comportamiento de la fotocorriente generada en la película compacta medida 30 segundos en oscuridad, después fue iluminada por 30 segundos y por último, se midió otros 30 segundos en la oscuridad. Para las películas de  $TiO_2^b$  que se prepararon utilizando una concentración de isopropóxido de titanio del 3 %, 4 %, 5 % y 6 % nombradas FT<sub>3</sub>, FT<sub>4</sub>, FT<sub>5</sub> y FT<sub>6</sub>, las corrientes máximas bajo iluminación se estimaron en valores que van de los  $2 \times 10^{-10} A$  a los  $3 \times 10^{-10} A$ , mientras que en la oscuridad se obtuvieron magnitudes de corriente de  $1.5 \times 10^{-10} A$  hasta los  $5 \times 10^{-11} A$ . Las películas elaboradas con una concentración de isopropóxido de titanio de 1 %, 2 % y 7 %, mostraron una corriente bajo iluminación menores a los  $5 \times 10^{-11} A$  y en la oscuridad muy cercanas a  $1 \times 10^{-11} A$ .



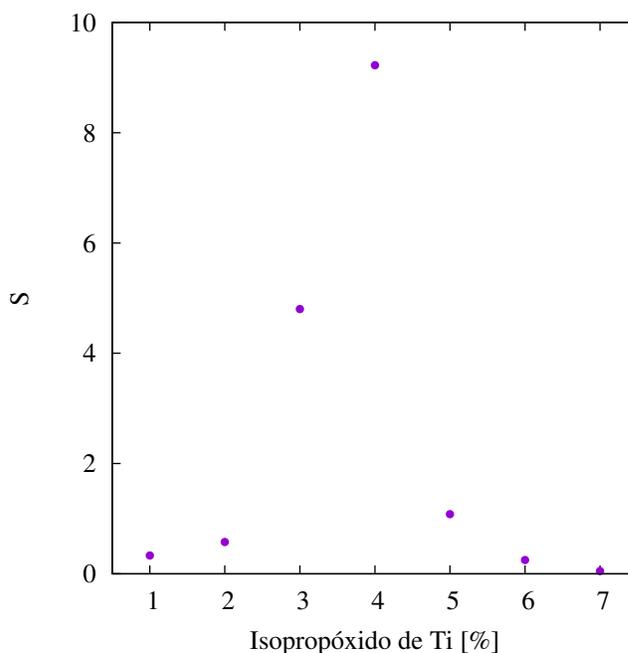
**Figura 5.7:** Curvas de fotorrespuesta de la película de  $TiO_2^b$

Utilizando la ecuación 4.4 se calculó la fotosensibilidad de las películas de  $TiO_2^b$ . En la Figura 5.8 se muestran los valores de la fotosensibilidad y su comportamiento en función de la concentración de isopropóxido de titanio. Se puede observar que las películas  $TiO_2^b$  con mayor fotosensibilidad fueron aquellas en las que se utilizaron concentraciones del 3 % al 5 % de isopropóxido de titanio en la solución sol gel, destacando la película con una concentración de precursor de Ti del 4 % con un valor de fotosensibilidad de 9.2.

Los valores determinados en este trabajo de tesis para la fotoconductividad de las películas de  $TiO_2^b$  se calcularon utilizando la ecuación 4.5. Se determinó un valor mínimo de fotoconductividad de  $2.6 \times 10^{-8}$  a  $6.5 \times 10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$  para las películas con espesor de 16.1 y 112.6 nm. Las fotoconductividades más altas fueron de  $3.8 \times 10^{-6}$  y  $4.4 \times 10^{-6} (\Omega cm)^{-1}$  para las películas con un espesor de 62.2 y 86.1 nm, como lo muestra la Figura 5.9 y la Tabla 5.5. La fotoconductividad del  $TiO_2$  se encuentra entre los ordenes de  $10^{-13}$  y  $10^{-18} (\Omega cm)^{-1}$  [Goodfellow, 2017], para películas de  $TiO_2^b$  se han encontrado fotoconductividades del orden de  $10^{-5} (\Omega cm)^{-1}$  [Brajša et al., 2004].

**Tabla 5.4:** Valores de la corriente de fotosensibilidad correspondiente a las películas de  $TiO_2^b$  realizadas con diferentes concentraciones de isopropóxido de titanio y 3 recubrimientos.

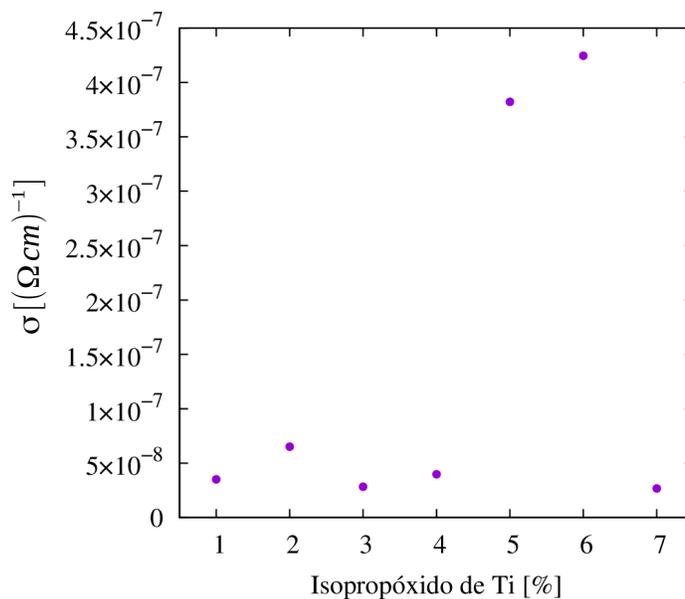
Isopropóxido de Ti [%]	Fotosensibilidad
1	0.3
2	0.5
3	4.8
4	9.2
5	1.1
6	0.2
7	0.1



**Figura 5.8:** Relación entre la fotosensibilidad de la película de  $TiO_2^b$ , y la concentración de isopropóxido de titanio.

**Tabla 5.5:** Conductividad de las películas de  $TiO_2^b$ , elaboradas con 3 recubrimientos.

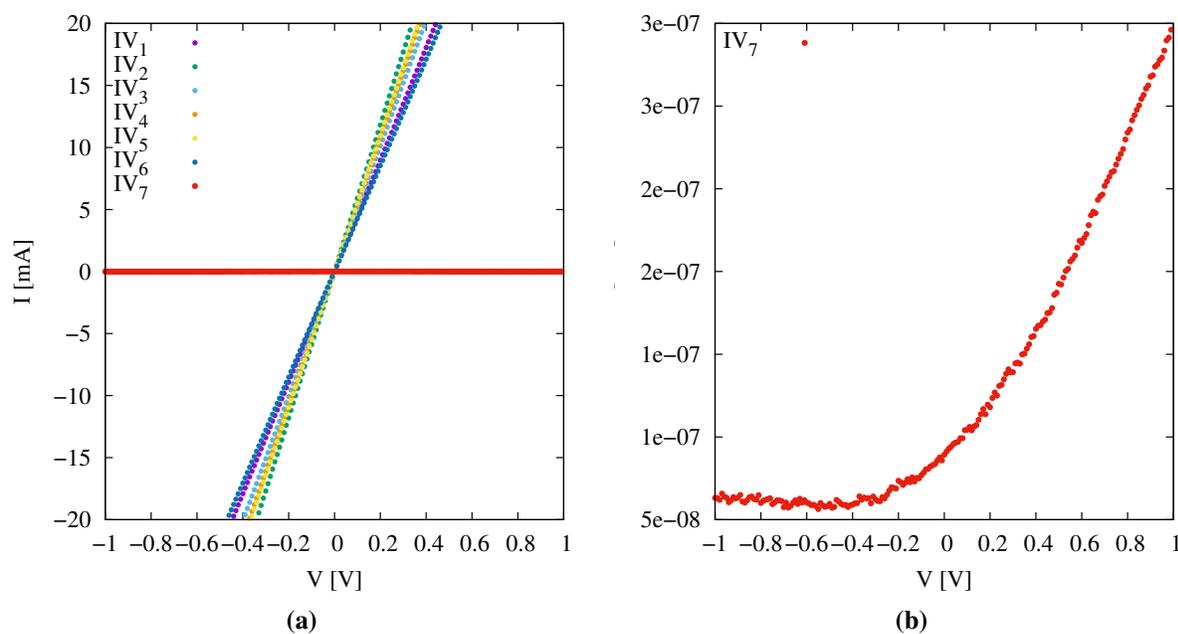
Isopropóxido de Ti [%]	$\sigma$ $[(\Omega cm)^{-1}]$
1	$3.5 \times 10^{-8}$
2	$6.5 \times 10^{-8}$
3	$2.8 \times 10^{-8}$
4	$3.9 \times 10^{-8}$
5	$3.8 \times 10^{-6}$
6	$4.4 \times 10^{-6}$
7	$2.6 \times 10^{-8}$



**Figura 5.9:** Conductividad de la película  $TiO_2^b$  en función de la concentración de isopropóxido de titanio elaborada con 3 recubrimientos.

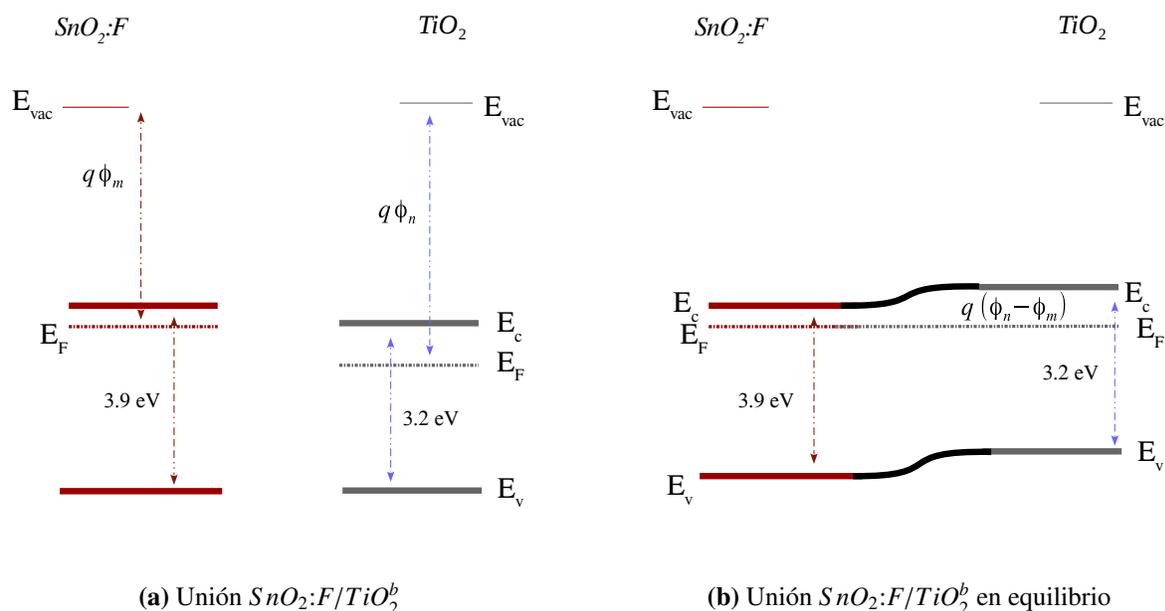
## Relación corriente-voltaje de la unión $SnO_2:F/TiO_2^b$

En esta sección se muestran los resultados de mediciones hechas utilizando el arreglo descrito en la sección 4.6.4. Se obtuvo la relación entre la corriente  $I$  y el voltaje  $V$  y logró determinar el tipo de contacto formado por la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$ . Un contacto óhmico se caracteriza por presentar una relación lineal entre la corriente generada y el voltaje aplicado, mientras que un contacto Schottky debido a la influencia de los portadores mayoritarios deriva en un rompimiento del comportamiento lineal. Las muestras a las que se les realizó el estudio de la relación  $I-V$ , fueron nombradas de la forma  $IV_x$ , en donde  $x$  representa la concentración de isopropóxido de titanio utilizada en la elaboración de la película  $TiO_2^b$  para las cuales se realizaron 3 recubrimientos sol-gel. En la Figura 5.10, se puede apreciar que todas las primeras seis muestras se comportan de manera óhmica, es decir, existe una relación lineal entre el voltaje aplicado y la corriente generada.



**Figura 5.10:** (a) Gráfico I-V de las películas de  $TiO_2^b$  y , (b) Relación  $I - V$  correspondiente a la película de  $TiO_2^b$  con una concentración de isopropóxido de titanio del 7 %, realizadas por sol-gel con 3 recubrimientos medidas en la oscuridad.



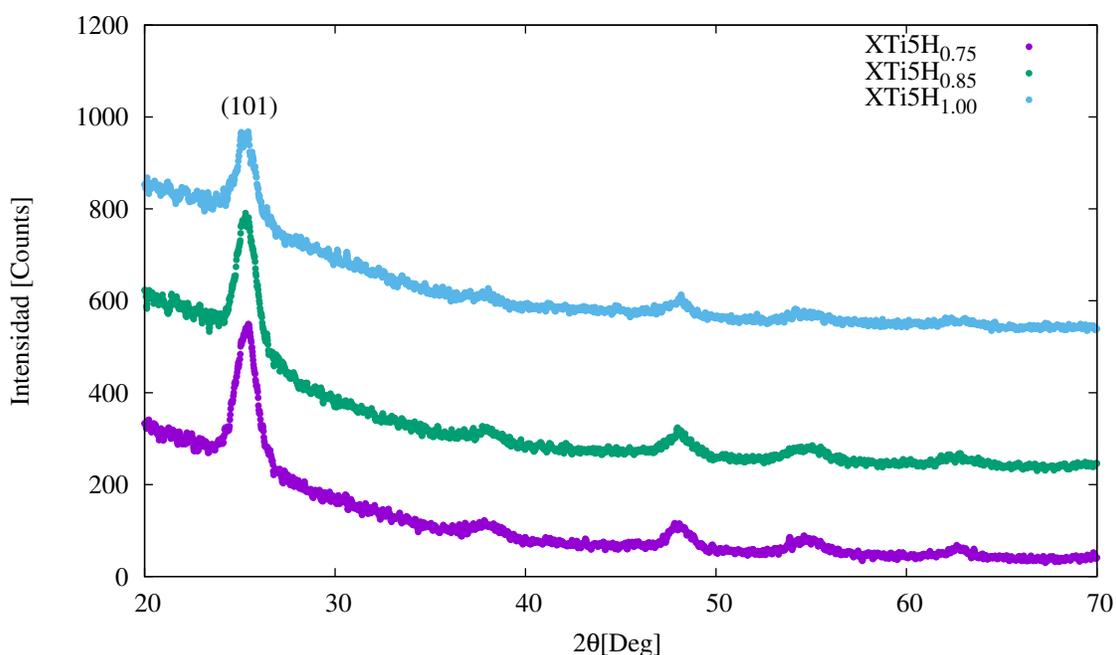


**Figura 5.12:** Diagrama de energías de contacto óhmico de la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$ , semiconductor tipo n – semiconductor tipo n

Considerando que el  $SnO_2:F$  y el  $TiO_2$  son semiconductores tipo n, entonces en realidad se tiene una unión semiconductor-semiconductor. El valor de banda energía prohibida para el  $SnO_2:F$  de 3.9 eV y para el  $TiO_2$  es de 3.2 eV, por lo que sus niveles de Fermi difieren por un ligero valor, entonces, la barrera de potencial que se forma en la unión es pequeña. La Figura 5.12 ilustra el diagrama de energías de ambos semiconductores.

### 5.1.1. Película compacta de $TiO_2^b$ elaborada con una concentración de isopropóxido de titanio de 5 %

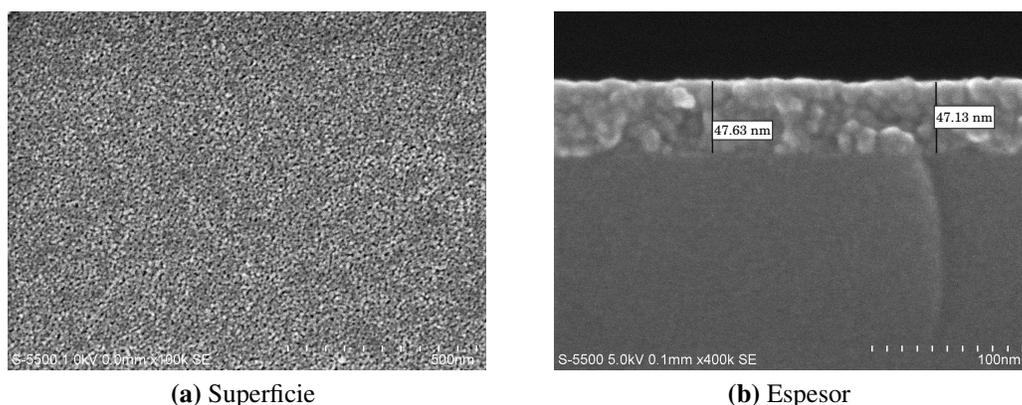
En la Figura 5.13 se muestra el patrón de difracción de las películas de  $TiO_2^b$  preparadas con una concentración de isopropóxido de titanio del 5 % y concentraciones de HCl de 0.75 ml, 0.85 ml y 1 ml. Se puede observar que se obtiene la fase anatasa característica del  $TiO_2^b$  para las 3 diferentes concentraciones de HCl. Para las muestras  $XTi5H_{0.75}$ ,  $XTi5H_{0.85}$  y  $XTi5H_{1.00}$  los valores determinados del tamaño de cristal fueron 128 Å , 92 Å y 79 Å respectivamente.



**Figura 5.13:** Patrón de difracción de rayos X para la película de  $TiO_2^b$  elaborada utilizando una concentración de isopropóxido de titanio del 5 % y diferentes concentraciones de HCl.

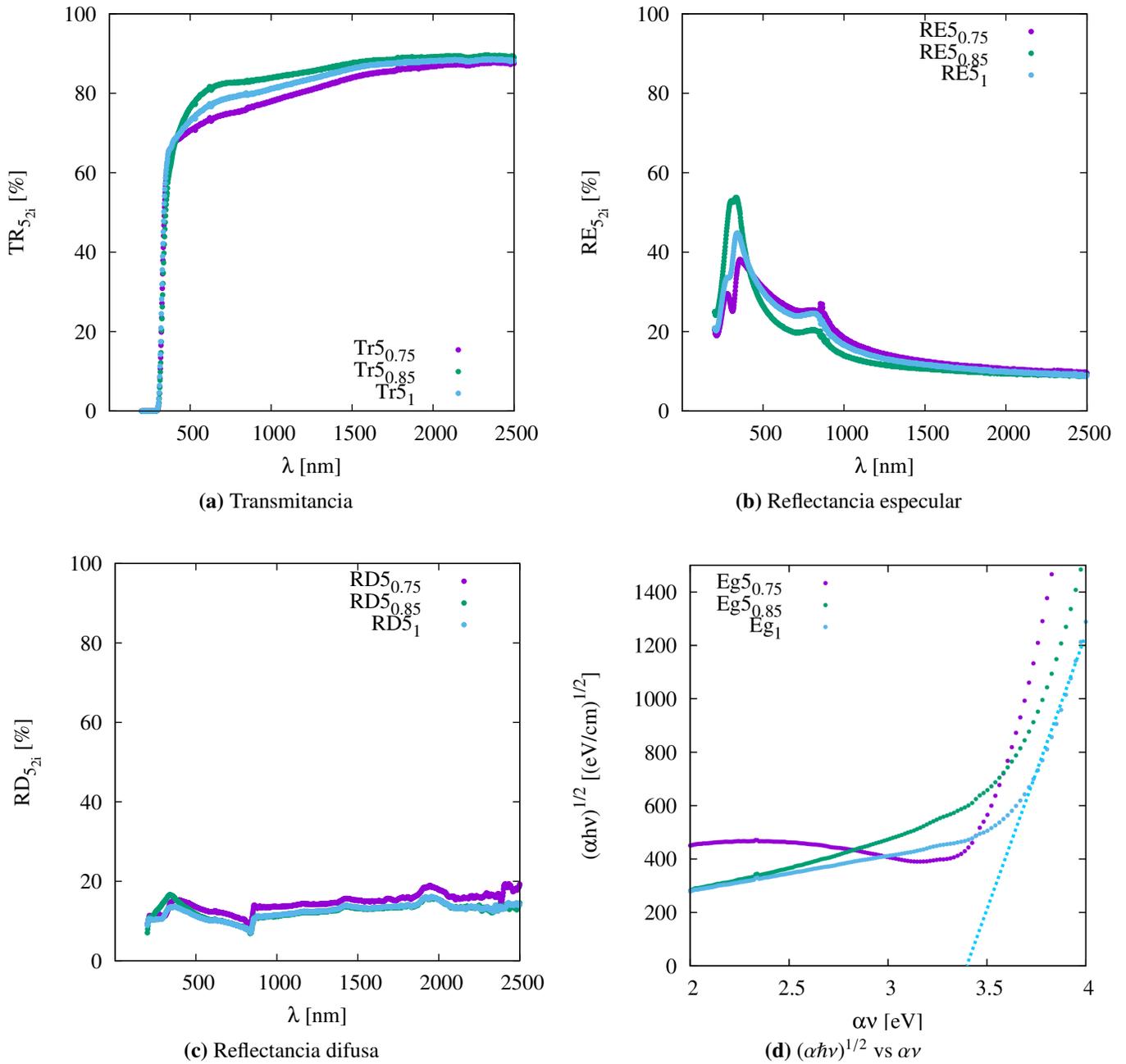
Debido a que las celdas DSSC se basan en una heterounión de la forma  $SnO_2:F/TiO_2^b/TiO_2^m/colorante/electrolito/Pt/SnO_2:F$ , un aumento en la resistencia en serie de la celda puede verse reflejado en la disminución de la eficiencia. El espesor de la capa compacta de  $TiO_2$  en las celdas solares tipo DSSC suele producirse con un espesor de entre los 50 y 150 nm dependiendo del tipo de tecnología fotovoltaica empleada y en el método de fabricación [Charbonneau et al., 2016]. Considerando la Figura 5.4, un espesor de 50 nm en la película compacta se obtiene usando una concentración de entre 4 % y 5 % de isopropóxido de titanio. Los resultados arrojados por los

estudios realizados a las películas  $TiO_2^b$  descritos en la sección 5.1, indican que la película  $TiO_2^b$  con mejores propiedades ópticas y eléctricas, fue la elaborada con una concentración de isopropóxido de titanio del 5 %. Al reducir el número de recubrimientos a 2, la película compacta disminuye su espesor de 62.2 nm a aproximadamente 47 nm al utilizando un volumen de 0.75 ml de HCl, la micrografía tomada a dicha película se muestra en la Figura 5.14. Debido a esto se decidió utilizar la concentración del 5 % de isopropóxido de titanio para determinar la influencia del HCl en el proceso sol-gel para la elaboración de películas  $TiO_2^b$ . Los volúmenes de HCl utilizadas para este estudio fueron de 0.75, 0.85 y 1.00 ml. En la tabla 5.6 se indican los valores de los espesores de las películas  $TiO_2^b$  elaboradas variando el HCl.



**Figura 5.14:** Micrografías de la película de  $TiO_2^b$  correspondiente a la concentración de isopropóxido de Ti = 5 % y 2 recubrimientos sol-gel.

En la Figura 5.15 se muestra el estudio UV-vis realizado a las películas elaboradas con una concentración de isopropóxido de titanio del 5 % y diferentes volúmenes de HCl. La transmitancia óptica máxima es cercana al 80 % para la muestra  $TR5_{0.85}$ , en la que se utilizó 0.85 ml de HCl, los valores de reflectancia especular alcanzan valores cercanos al 60 % por de bajo de los 400 nm y los de reflectancia difusa son cercanos al 20 %. Los valores obtenidos de la banda de energía prohibida para estas películas se muestran en la Tabla 5.6. Se puede observar un incremento de 0.2 eV en el valor de la banda de energía prohibida respecto al valor reportado de 3.2 eV para el  $TiO_2$ , esto debido a una disminución en el tamaño de cristal [Kanemitsu, 2002].

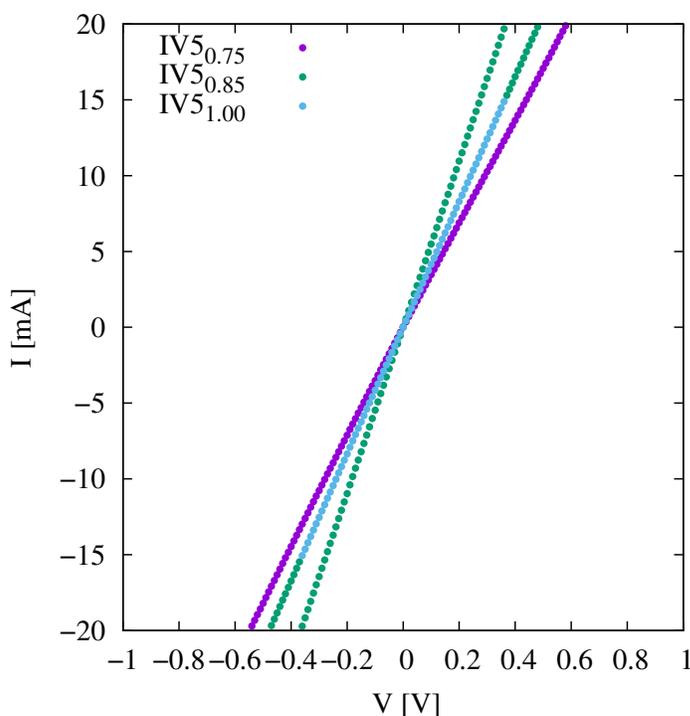


**Figura 5.15:** Gráficas de transmitancia  $TR$ , reflectancia especular  $RE$ , reflectancia difusa  $RD$  y relación entre el coeficiente de absorción y la energía, de las películas de  $TiO_2^b$  con dos recubrimientos por inmersión y concentración de isopropóxido de titanio del 5 %.

**Tabla 5.6:** Espesores de las películas de  $TiO_2^b$  elaboradas con diferente concentración de HCl

Recubrimientos	Isopropóxido de Ti [%]	HCl [ml]	Tamaño de cristal [Å]	Espesor [nm]	$E_g$ [eV]
2	5	0.75	128	47.1	3.47
2	5	0.85	92	33.1	3.48
2	5	1.00	79	66.1	3.42

La relación entre la corriente  $I$  y el voltaje  $V$  en la unión metal semiconductor de las películas elaboradas variando la concentración de HCl, se muestran en la Figura 5.16. Estas gráficas muestran una dependencia lineal entre  $I$  y  $V$ , se puede apreciar una variación en la pendiente de las líneas conforme se aumenta el volumen de HCl. La curva  $I$ - $V$  con mayor pendiente es aquella en la que se utilizó un volumen de HCl de 0.85 ml.

**Figura 5.16:** Gráfico I-V de las películas de  $TiO_2^b$  elaboradas con una concentración de isopropóxido de titanio del 5% y HCl igual al 0.75, 0.85 y 1 ml, con 2 recubrimientos, medidas en la oscuridad.

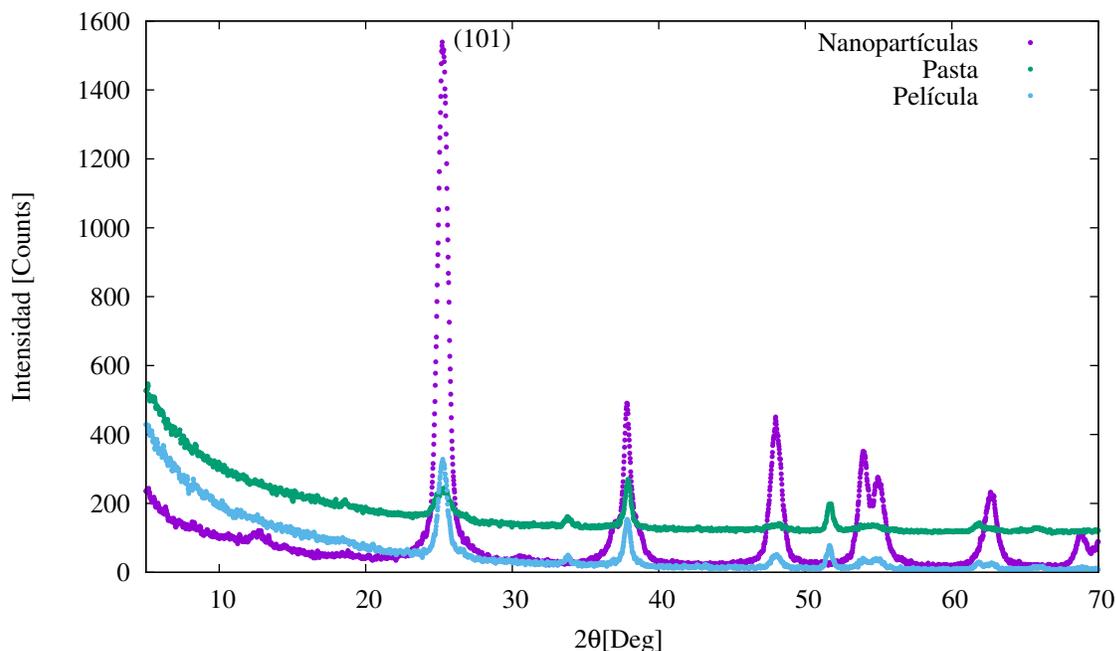
El resumen de los parámetros de síntesis de las películas de  $TiO_2^b$  así como sus propiedades ópticas y eléctricas calculadas, se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7: Resumen de las características de la película de  $TiO_2^b$ 

Isopropóxido de titanio [%]	HCl [ml]	Inmersiones	Espesor [nm]	Tamaño de cristal [Å]	Eg [eV]	Fotosensibilidad	Conductividad [ $(\Omega cm)^{-1}$ ]
1	0.5	3	16.1	—	3.17	0.3	$3.5 \times 10^{-8}$
2	1.0	3	23.8	—	3.05	0.5	$6.5 \times 10^{-8}$
3	1.5	3	32.5	88	2.90	4.8	$2.8 \times 10^{-8}$
4	2.0	3	48.6	98	3.10	9.2	$3.9 \times 10^{-8}$
5	2.5	3	62.2	79	3.21	1.1	$3.8 \times 10^{-6}$
6	3.0	3	86.1	93	3.09	0.2	$4.4 \times 10^{-6}$
7	3.5	3	112.6	93	3.15	0.1	$2.6 \times 10^{-8}$
5	2.5	2	47.1	79	3.4	1.1	$3.8 \times 10^{-6}$
5	2.5	2	33.1	92	3.48	1.1	$3.8 \times 10^{-6}$
5	2.5	2	66.1	128	3.42	1.1	$3.8 \times 10^{-6}$

## 5.2. Caracterización de $TiO_2^m$ mesoporoso

En la Figura 5.17 se muestran los patrones de difracción de las nanopartículas de  $TiO_2$  sintetizadas por el proceso hidrotérmal, de la pasta de serigrafía y de la película de  $TiO_2^m$ . Como puede observarse, tanto en las nanopartículas como en la pasta y en la película, el pico de difracción dominante corresponde al reflejo (101) en  $2\theta = 25$ , pico característico de la fase anatasa del  $TiO_2$ . Se observa que el pico más intenso es el proporcionado por las nanopartículas de  $TiO_2$ . En la Tabla 5.8 se indican los valores de tamaño de cristal para cada muestra. Es claro que existe un aumento en el tamaño de cristal, atribuible al incremento en la temperatura durante los diferentes tratamientos térmicos aplicados.

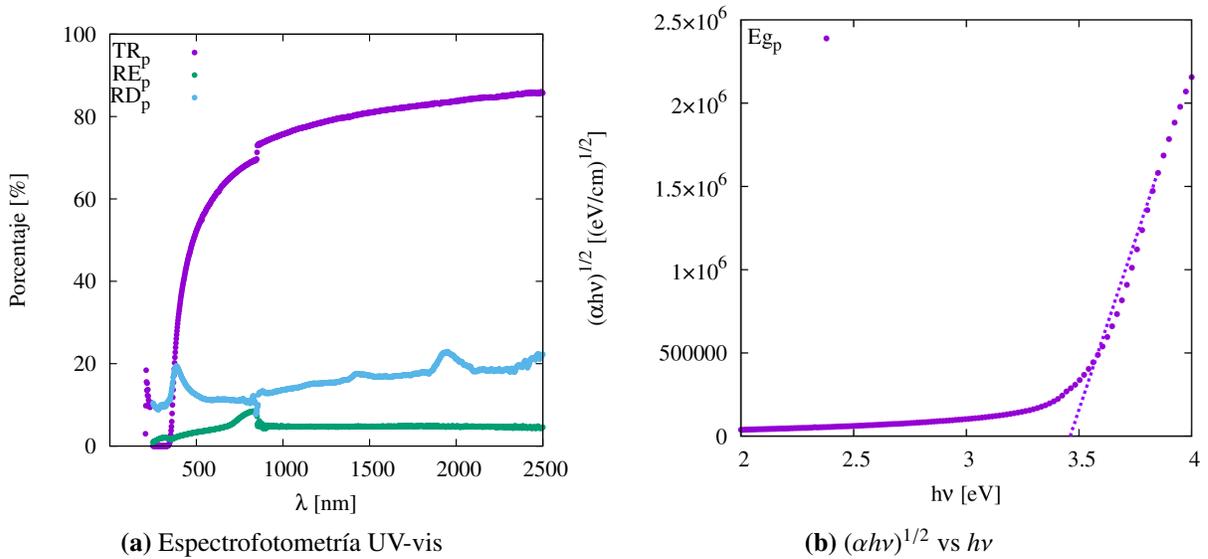


**Figura 5.17:** Patrón de difracción de las nanopartículas de  $TiO_2$ , pasta de serigrafía y película  $TiO_2^m$ .

**Tabla 5.8:** Tamaño de cristal de las nanopartículas de  $TiO_2$ , pasta de serigrafía y película  $TiO_2^m$

Muestra	Tratamiento térmico [°C]	Tamaño de cristal [Å]
Nanopartículas	200	102
Pasta	200, 80	120
Película	530	129

El estudio de espectrofotometría UV-Vis realizado a la película de  $TiO_2^m$  se muestra en la Figura 5.18, donde se puede observar una transmitancia óptica de entre el 60 % y 80 % en la región de los 500 a los 2500 nm. Así mismo se observan las curvas de reflectancia especular y reflectancia difusa para un tratamiento térmico a 530 °C de capa  $TiO_2^m$ . Estos resultados se utilizaron para determinar el valor de la banda de energía prohibida, utilizando el método descrito en la sección 5.1, mientras que el espesor de la película de  $TiO_2^m$  se determinó utilizando la técnica de perfilometría. Los valores del tamaño de cristal, espesor y valores de banda de energía prohibida para la película  $TiO_2^m$  se muestran en la Tabla 5.9. Un valor de más de 3.2 eV banda de energía prohibida ha demostrado ser casi transparente al rango de longitudes de onda del espectro solar [Gonçalves et al., 2008].



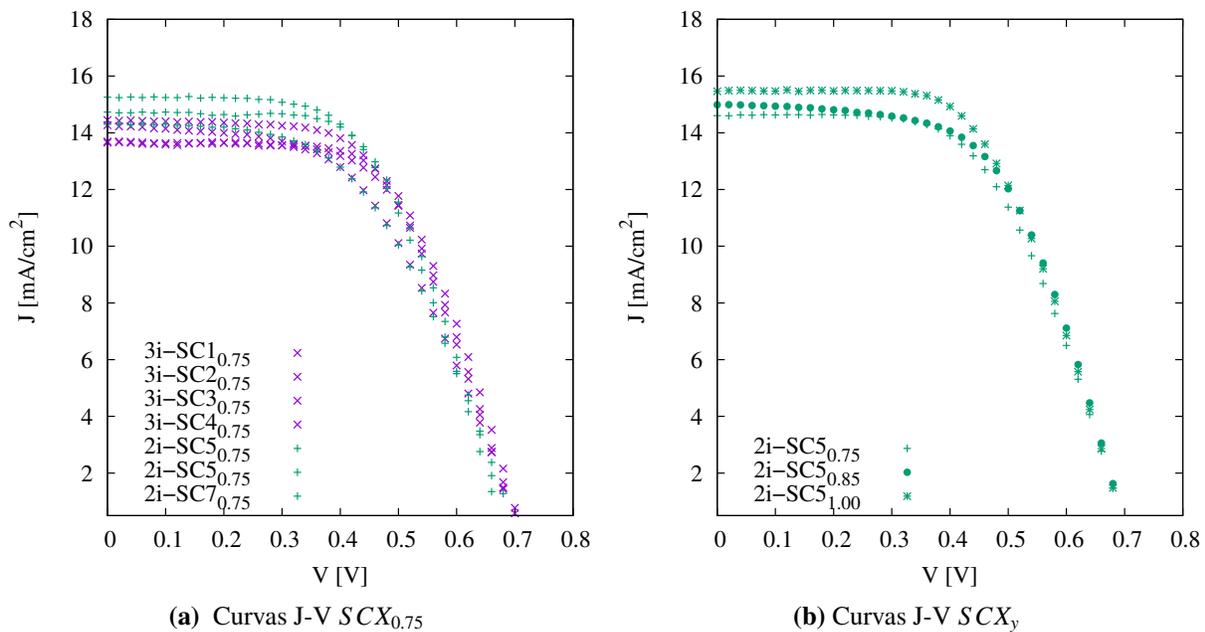
**Figura 5.18:** Estudio de espectrofotometría de la película de  $TiO_2^m$ .

**Tabla 5.9:** Características de la película de  $TiO_2^m$

Muestra	Espesor [nm]	Tamaño de cristal [Å]	$E_g$ [eV]
Película	181	129	3.48

### 5.3. Caracterización de celdas solares sensibilizadas

En la figura 5.19a y 5.19b, se muestran las curvas  $J$ - $V$  características de las celdas solares sensibilizadas nombradas  $Ni - SCX_y$ , donde  $Ni$  es el número de recubrimientos realizados,  $X$  denota la concentración de isopropóxido de titanio [%] y  $y$  el volumen de HCl [ml] utilizado en la preparación de la película de  $TiO_2^b$ . Estas curvas fueron obtenidas siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.6.6, donde se habló de las condiciones y el equipo utilizado para realizar la caracterización de las celdas solares tipo DSSC. Con estas curvas se determinaron los valores de la densidad corriente de corto circuito  $J_{cc}$ [mA], el voltaje de circuito abierto  $V_{ca}$ [V], el factor de llenado y  $FF$  y la eficiencia  $\eta$ [%] de la celda solar.



**Figura 5.19:** Curvas  $J$ - $V$  de las celdas solares elaboradas con las diferentes películas  $TiO_2^b$

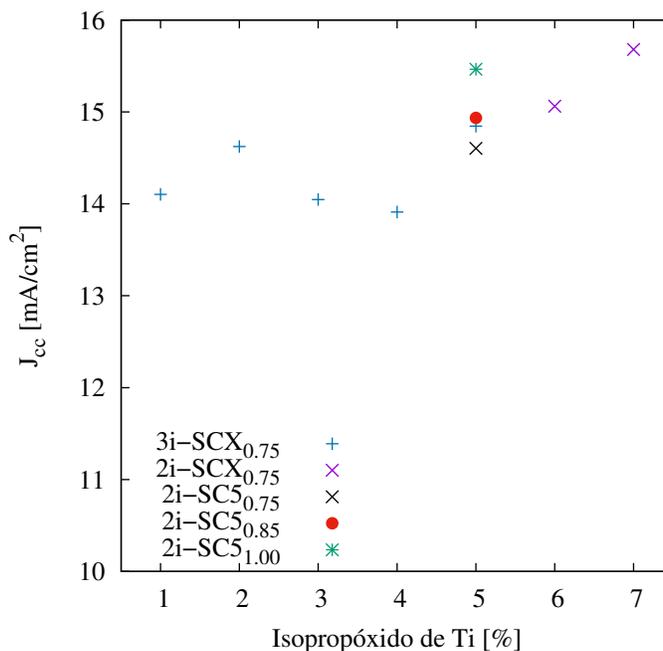
En la Figura 5.19a se observan las curvas  $J$ - $V$  de las celdas  $SCX_{0.75}$  cuya capa compacta de  $TiO_2^b$  fue preparada utilizando un volumen de 0.75 ml y en la Figura 5.19b se muestran las curvas  $J$ - $V$  correspondientes a las celdas  $SC5_y$  en donde se vario el volumen de HCl en la elaboración de la película  $TiO_2^b$  de 0.75, 0.85 y 1.00 ml. En ambas Figuras se observa una mayor dispersión para los valores en  $J_{cc}$  y  $V_{ca}$  que en las curvas de la Figura 5.19b.

### Análisis de la corriente de corto circuito $J_{cc}$

Manteniendo un volumen de HCl de 0.75 ml y 3 recubrimientos de la película  $TiO_2^b$  durante la fabricación de las celdas DSSC, en Tabla 5.10 y en la Figura 5.20 se muestran los valores de la corriente de corto circuito  $J_{cc}$  cuya magnitud varía de los 13.91 a los 14.84 mA cuando se incrementa la concentración de isopropóxido de titanio del 1 al 5 %. El valor más alto de  $J_{cc}$  (14.84 mA) se obtuvo utilizando una concentración de reactivo precursor del 5 % en la película  $TiO_2^b$  de la celda DSSC. Al hacer 2 recubrimientos sol-gel para la capa compacta de  $TiO_2$  y al variar el volumen de HCl entre 0.75 y 1 ml, la corriente de corto circuito toma valores de entre 14.60 y 15.46 mA. Cuando se utilizaron concentraciones del 6 y 7 % de isopropóxido de titanio en la preparación de la película de  $TiO_2^b$ , las celdas DSSC elaboradas con estas películas, arrojaron corrientes de corto circuito con magnitud por arriba de los 15 mA, siendo unos de los valores más altos.

**Tabla 5.10:** Valores de la corriente de corto circuito correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas  $TiO_2^b$

Muestra	Espesor [nm]	$J_{cc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]
3i-SC1 <sub>0.75</sub>	16.1	14.10
3i-SC2 <sub>0.75</sub>	23.8	14.62
3i-SC3 <sub>0.75</sub>	32.5	14.04
3i-SC4 <sub>0.75</sub>	48.6	13.91
3i-SC5 <sub>0.75</sub>	62.2	14.84
2i-SC6 <sub>0.75</sub>	77.2	15.06
2i-SC7 <sub>0.75</sub>	92.2	15.67
2i-SC5 <sub>0.75</sub>	47.1	14.60
2i-SC5 <sub>0.85</sub>	33.1	14.93
2i-SC5 <sub>1.00</sub>	66.1	15.46



**Figura 5.20:** Relación entre la  $J_{cc}$  y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC.

El aumento de la densidad de corriente de cortocircuito y el número de electrones que podrían alcanzar el TCO ha sido atribuido a la presencia de electrones efectivamente transfe-

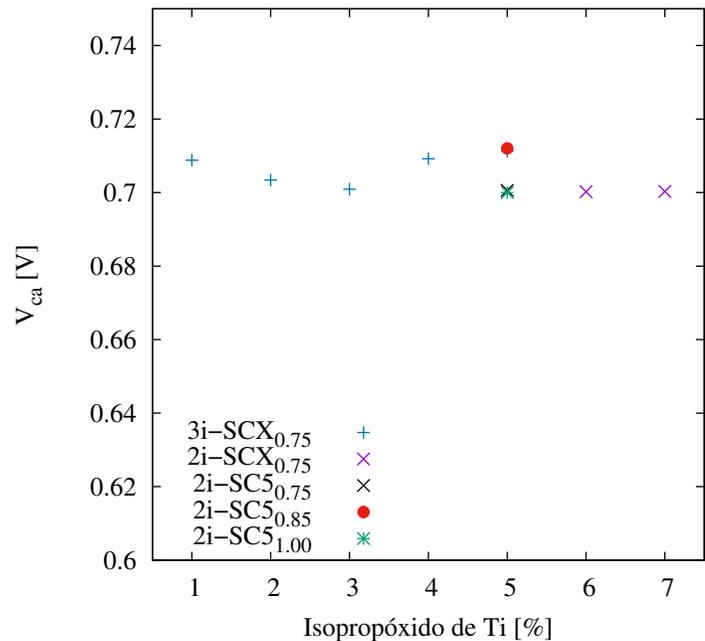
ridos al conductor transparente, lo que reduce la recombinación de electrones entre la película  $TiO_2$  y el TCO [Chen et al., 2010].

### Análisis de voltaje de circuito abierto $V_{ca}$

En la tabla 5.11 se indican los valores del voltaje de circuito abierto  $V_{ca}$  de las celdas solares DSSC elaboradas con 2 y 3 recubrimientos de la capa compacta de  $TiO_2^b$ , de donde se puede observar que prácticamente no hay variación del voltaje de circuito abierto al incrementar la concentración del reactivo precursor. Tampoco influye el volumen de HCl utilizado ni el espesor de la película  $TiO_2^b$ . El valor más alto de  $V_{ca}$  obtenido fue de 0.71 V, correspondiente a las celdas  $3i-SC1_{0.75}$ ,  $3i-SC5_{0.75}$  y  $2i-SC5_{0.85}$ . La relación entre el voltaje de circuito abierto y la concentración de isopropóxido de titanio se muestra en la Figura 5.21.

**Tabla 5.11:** Voltaje de circuito abierto correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas  $TiO_2^b$

Muestra	Espesor [nm]	$V_{ca}$ [V]
$3i-SC1_{0.75}$	16.1	0.71
$3i-SC2_{0.75}$	23.8	0.70
$3i-SC3_{0.75}$	32.5	0.70
$3i-SC4_{0.75}$	48.6	0.70
$3i-SC5_{0.75}$	62.2	0.71
$2i-SC6_{0.75}$	77.2	0.70
$2i-SC7_{0.75}$	92.2	0.70
$2i-SC5_{0.75}$	47.1	0.70
$2i-SC5_{0.85}$	33.1	0.71
$2i-SC5_{1.00}$	66.1	0.69



**Figura 5.21:** Relación entre el  $V_{ca}$  y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC.

El valor del voltaje de circuito abierto se debe en gran parte con la calidad de los materiales que se utilizan en la elaboración de la celda. El fotovoltaje máximo posible se da por la diferencia

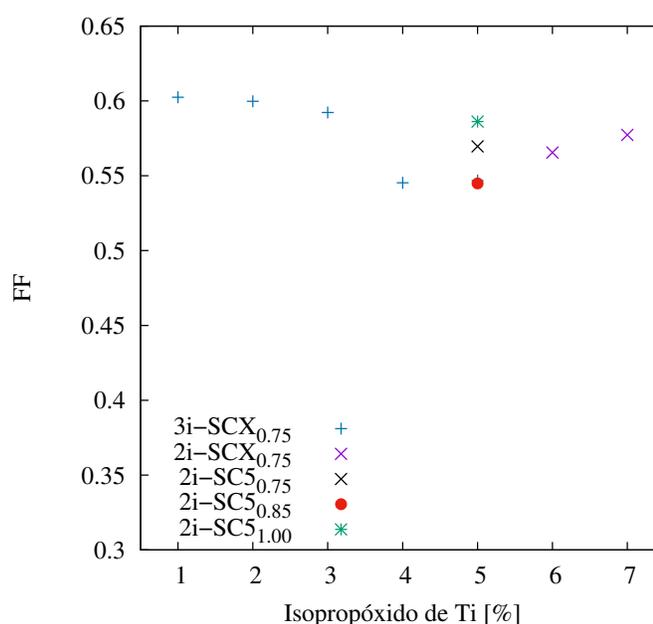
de energías existente entre la banda de conducción del semiconductor y el potencial redox del electrolito [Cahen et al., 2000].

### Análisis del factor de llenado $FF$

El factor de llenado determina el aumento en la recombinación (disminución de la fotocorriente) cuando se aumenta el fotovoltaje. Utilizando la ecuación 2.10, se determinaron los valores del factor de llenado  $FF$  para cada celda DSSC los cuales se muestran en la Tabla 5.12.

**Tabla 5.12:** Factor de llenado correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas  $TiO_2^b$

Muestra	Espesor [nm]	FF
3i-SC1 <sub>0.75</sub>	16.1	0.60
3i-SC2 <sub>0.75</sub>	23.8	0.59
3i-SC3 <sub>0.75</sub>	32.5	0.59
3i-SC4 <sub>0.75</sub>	48.6	0.54
3i-SC5 <sub>0.75</sub>	62.2	0.55
2i-SC6 <sub>0.75</sub>	77.2	0.56
2i-SC7 <sub>0.75</sub>	92.2	0.57
2i-SC5 <sub>0.75</sub>	47.1	0.56
2i-SC5 <sub>0.85</sub>	33.1	0.54
2i-SC5 <sub>1.00</sub>	66.1	0.58



**Figura 5.22:** Relación entre el  $FF$  y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC.

Manteniendo un volumen constante de HCl de 0.75 ml y 3 recubrimientos sol-gel, se elaboraron películas de  $TiO_2^b$  con espesores que van de los 16.1 a los 62.2 nm cuando se incrementa la concentración de isopropóxido de titanio del 1 al 5 % las cuales se utilizaron para fabricar celdas DSSC. En la Figura 5.22 se puede apreciar un ligero decremento en el  $FF$  de 0.6 a 0.54 cuando se incrementa la concentración de isopropóxido de titanio del 1 al 5 %. Para dos recubrimientos de la capa de  $TiO_2^b$  e incrementando el volumen de HCl de 0.75 a 1 ml, se observan valores del

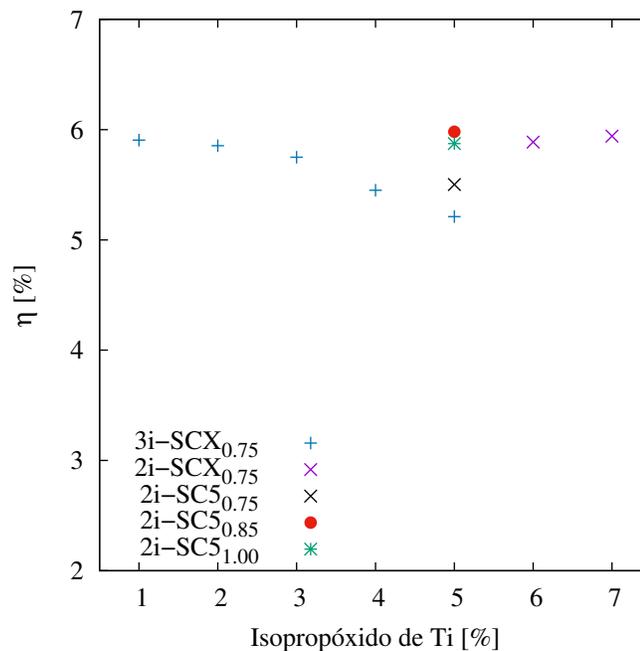
factor de llenado de 0.54 a 0.58 cuando se varia la concentración de isopropóxido de titanio del 5 al 7 %. Los bajos valores de factor de llenado en las celdas tipo DSSC se deben a los procesos de recombinación que se han atribuido al posible contacto que podría darse entre el  $SnO_2:F$  y el electrolito, la baja actividad electrocatalítica en la unión  $SnO_2:F/Pt$  y a la generación de altos fotovoltajes [Cahen et al., 2000].

### Análisis de la eficiencia de conversión $\eta$ [%]

La eficiencia es el parámetro utilizado para evaluar el rendimiento de las celdas solares. Esta definida como la razón entre la energía de salida de la celda solar y la energía incidente del sol. La incorporación de la capa compacta en la estructura de las celdas solares tipo DSSC ha contribuido al aumento de la eficiencia de conversión de energía solar a electricidad en hasta un 33 % [Yu et al., 2009]. Hasta el 2016 la eficiencia máxima reportada en celdas solares sensibilizadas con colorante fue del 11.09 % [NREL, 2016].

**Tabla 5.13:** Eficiencia correspondiente a las DSSC realizadas con diferentes películas  $TiO_2^b$

Muestra	Espesor [nm]	$\eta$ [%]
3i-SC1 <sub>0.75</sub>	16.1	5.90
3i-SC2 <sub>0.75</sub>	23.8	5.85
3i-SC3 <sub>0.75</sub>	32.5	5.75
3i-SC4 <sub>0.75</sub>	48.6	5.45
3i-SC5 <sub>0.75</sub>	62.2	5.21
2i-SC6 <sub>0.75</sub>	77.2	5.88
2i-SC7 <sub>0.75</sub>	92.2	5.94
2i-SC5 <sub>0.75</sub>	47.1	5.50
2i-SC5 <sub>0.85</sub>	33.1	5.98
2i-SC5 <sub>1.00</sub>	66.1	5.87



**Figura 5.23:** Relación entre la  $\eta$  y la concentración de isopropóxido de titanio de las diferentes celdas DSSC.

Para las celdas solares tipo DSSC realizadas en las que se mantiene el número de recubrimientos de la capa de  $TiO_2^b$  en 3 y si se utiliza un volumen de HCl de 0.75 ml, y se utiliza diferente concentración de isopropóxido de Ti, de la Tabla 5.13 y Figura 5.23 es posible observar un decremento en la eficiencia de conversión de 5.90 a 5.21 % cuando se incrementa la concentración del reactivo precursor del isopropóxido de titanio del 1 al 5 %. Cuando se hicieron dos recubrimientos de la capa compacta de  $TiO_2^b$  y se varía el volumen de 0.75 a 1 ml para porcentajes del reactivo precursor entre el 6 y 7 %, entonces la eficiencia de conversión presenta menos variaciones y los mayores valores dentro de los cuales resalta una eficiencia de conversión de 5.98 % correspondiente a la celda 2i – SC5<sub>0.85</sub>.

Las eficiencias de las celdas se calcularon usando la ecuación 2.9, la relación entre los parámetros de desempeño y el espesor de la película  $TiO_2^b$  se muestran en la Tabla 5.14.

**Tabla 5.14:** Características de las DSSC realizadas con las diferentes películas de  $TiO_2^b$

Muestra	Inmersiones	Espesor [nm]	$J_{cc}$ [mA]	$V_{ca}$ [V]	Factor de llenado	$\eta$ [ % ]
3i-SC1 <sub>0.75</sub>	3	16.1	14.10	0.71	0.60	5.90
3i-SC2 <sub>0.75</sub>	3	23.8	14.62	0.70	0.59	5.85
3i-SC3 <sub>0.75</sub>	3	32.5	14.04	0.70	0.58	5.75
3i-SC4 <sub>0.75</sub>	3	48.6	13.91	0.71	0.54	5.45
3i-SC5 <sub>0.75</sub>	3	62.2	14.84	0.72	0.55	5.21
2i-SC6 <sub>0.75</sub>	2	77.2	15.06	0.70	0.56	5.88
2i-SC7 <sub>0.75</sub>	2	92.2	15.67	0.70	0.57	5.94
2i-SC5 <sub>0.75</sub>	2	47.1	14.60	0.70	0.54	5.50
2i-SC5 <sub>0.85</sub>	2	33.1	14.93	0.71	0.58	5.98
2i-SC5 <sub>1.00</sub>	2	66.1	15.46	0.69	0.56	5.87

Para 3 recubrimientos y concentraciones de isopropóxido de titanio del 1 al 5 % se aprecia un aumento en el espesor, se mantiene el valor de la corriente de corto circuito y el valor del voltaje de circuito abierto mientras que el factor de llenado y la eficiencia de conversión decrecen ligeramente con un incremento en la concentración del reactivo precursor de titanio del 1 al 5 %. Al hacer dos recubrimientos de la capa  $TiO_2^b$  se observa de manera general un incremento proporcional entre la cantidad de isopropóxido de titanio utilizado entre el 6 y 7 % y el espesor.

Para 2 inmersiones, 5% en la concentración de reactivo precursor de Ti y una variación de HCl de 0.75, 0.85 y 1.00 ml, el espesor de película disminuye y toma valores entre 33.1 y 66.1 nm mientras que la corriente de corto circuito se mantiene entre 14.60 y 15.46  $mA/cm^2$ , el voltaje de circuito abierto tiene un valor promedio de 0.70 V, el factor de llenado se mantiene en un valor promedio de 0.56 y la eficiencia de conversión oscila entre 5.50 y 5.98% .

# 6

## CONCLUSIONES

En este capítulo se resaltan los logros alcanzados tomando en consideración que este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de la capa compacta de  $TiO_2^b$ . Durante dicha síntesis se estudió el papel que juega; a) la concentración del reactivo precursor de isopropóxido de titanio, b) el volumen de HCl, y c) el espesor de dicha capa. De manera primordial se estudió el tipo de contacto que surge en la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$ . Por último se llevo a cabo la aplicación de la película  $TiO_2^b$  en la fabricación de celdas solares DSSC.

- *Espesor de película compacta de  $TiO_2^b$ .* Las películas de  $TiO_2^b$  preparadas por medio de 3 recubrimientos por la técnica sol-gel con concentraciones de isopropóxido de titanio del 1 al 7 % en peso mostraron una fase cristalina anatasa y un tamaño de cristal que se encuentra entre los 88 y 98 Å. Además se pudo observar una dependencia lineal entre el uso del reactivo precursor y el espesor de la película  $TiO_2^b$ .
- *Uso del HCl.* El empleo del HCl como catalizador de la hidrólisis del isopropóxido de titanio juega un papel fundamental en la preparación de la capa de  $TiO_2^b$ . Cuando se incrementa el volumen de HCl y se mantiene la concentración de isopropóxido de titanio se evita la agregación de cristalitas, decrece el tamaño de cristal y se reduce el espesor de la película. La magnitud de la banda prohibida de energía varía aproximadamente de manera inversa al volumen de HCl utilizado. El valor más alto de banda de energía prohibida fue de 3.48 eV correspondiente a la película preparada a una concentración de reactivo pre-

---

cursor del 5 %, un volumen de HCl de 0.85 ml y un espesor de 33.1 nm. Se comprueba que conforme decrece el tamaño de cristal se incrementa el valor de la banda prohibida de energía.

- *Fotoconductividad eléctrica.* Las películas de  $TiO_2^b$  preparadas utilizando 0.75 ml de HCl, 3 recubrimientos sol-gel, y una concentración de isopropóxido de titanio entre el 1 y 6 % mostraron fotoconductividades del orden de  $1 \times 10^{-8} A$ , siendo las más conductivas las películas en las que se utilizó una concentración de isopropóxido de titanio del 5 y 6 % con valores de  $3.8 \times 10^{-6}$  y  $4.4 \times 10^{-6} (\Omega cm)^{-1}$ . Una variación del volumen de HCl por arriba de 0.75 ml, en la elaboración de la película de  $TiO_2^b$  no mostró ningún cambio en la conductividad.
- *La unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$ .* La conductividad eléctrica del  $SnO_2:F$  ( $8 \times 10^{-4} (\Omega cm)^{-1}$ ) es mucho mayor que la del semiconductor tipo n de  $TiO_2^b$  de  $3.82 \times 10^{-6} (\Omega cm)^{-1}$  (HCl 0.85 ml, 5 % isopropóxido de titanio, 33.1 nm de espesor) por lo que resulta razonable suponer que la concentración de electrones del conductor transparente es mucho mayor que la de la capa compacta de dióxido de titanio. Así mismo, la función trabajo del  $TiO_2^b$  (5.1 eV) es mayor que la función trabajo del  $SnO_2:F$  (4.9 eV). Ambas aseveraciones nos permiten tratar a la unión  $SnO_2:F/TiO_2^b$  como una unión metal-semiconductor tipo n. En las gráficas I - V realizadas a todas las uniones  $SnO_2:F/TiO_2^b$ , elaboradas con un porcentaje en peso 1 y 6 % de isopropóxido de titanio se pudo comprobar un contacto óhmico, mientras que al utilizar un porcentaje del 7 % de isopropóxido de titanio para el  $TiO_2^b$  se observó un contacto Schottky.
- *Corriente de corto circuito  $J_{cc}$ .* Al analizar las celdas solares DSSC preparadas con películas de  $TiO_2^b$ , con 3 recubrimientos sol-gel a una concentración de isopropóxido de titanio entre el 1 y el 5 % (los espesores varían linealmente de 16.1 a 62.2 nm) y HCl de 0.75 ml, la corriente de corto circuito oscila entre los 13.91 y los 14.84  $mA/cm^2$ . Al realizar 2 recubrimientos sol-gel de la capa compacta de  $TiO_2^b$  y utilizando una concentración del 6 y 7 % en de isopropóxido de titanio, con espesores de 77.2 y 92.2 nm la corriente de corto circuito alcanza valores de 15.06 y 15.67  $mA/cm^2$ . Así mismo, las corrientes de

corto circuito más altas fueron de 15.46 a 15.67 mA que corresponden a las celdas con 2 recubrimientos de  $TiO_2^b$  con espesores de 66.1 (HCl 1 ml) y 92.2 nm (HCl 0.75 ml), respectivamente.

- *El voltaje de circuito abierto  $V_{ca}$ [V].* Para todas las celdas DSSC se mantuvo en un valor muy cercano a 0.7 V de  $V_{ca}$ . Se encuentra que un aumento o disminución del espesor de la película compacta de  $TiO_2$  no influye en el valor del voltaje de circuito abierto de la celda solar DSSC.
- *Factor de llenado (FF).* Cuando se utiliza la capa compacta de  $TiO_2^b$  preparada con 3 recubrimientos sol-gel y con porcentajes de isopropóxido de titanio de 1 al 5 % en la fabricación de la celda DSSC (el espesor de película se incrementa de 16.1 a los 48.6 nm), el factor de llenado FF disminuye de 0.6 a 0.55. Al realizar 2 recubrimientos sol-gel para la capa compacta de  $TiO_2$  y utilizando una concentración del 6 y 7 % en de isopropóxido de titanio, con espesores de 77.2 y 92.2 nm el factor de llenado alcanza valores de 0.56 y 0.57. Con dos recubrimientos de la capa sol-gel de  $TiO_2^b$ , un volumen de HCl de 1 ml, y 5 % de isopropóxido de titanio, el factor de llenado aumenta ligeramente hasta 0.58 para espesores de película mayores a los 66 nm.
- *Eficiencia de conversión  $\eta$ [%].* En celdas solares DSSC que incluyen películas de  $TiO_2^b$  preparadas utilizando 3 recubrimientos sol-gel, y la concentración de isopropóxido de titanio varía entre el 1 y el 5 % (el espesor crece linealmente de 20 a 62 nm) y HCl de 0.75 ml, la eficiencia de conversión decrece de 5.90 a 5.21 eV. Con 2 recubrimientos sol-gel de la capa de  $TiO_2^b$  y una concentración de 6 y 7 % de isopropóxido de titanio, con espesores de 77.2 y 92.2 nm, respectivamente, la eficiencia de conversión de la celda DSSC alcanza valores de 5.88 y 5.94 %. Con 2 recubrimientos sol-gel de la capa compacta de  $TiO_2^b$ , una concentración del 5 % en de isopropóxido de titanio, un espesor de 33.1 nm, y un volumen de HCl de 0.85 ml la eficiencia de conversión de la celda DSSC alcanza un valor de 5.98 %.



# **Anexos**





## ANEXO I: *PDF#21 – 1272 ANATASE*

PDF#21-1272: QM=Star(S); d=(Unknown); I=(Unknown) Anatase, syn Ti O<sub>2</sub> Colorless  
Radiation=CuK $\alpha$ 1 Lambda=1.5406 Filter= Calibration= 2 $\theta$ =25.281-152.622 I/Ic(RIR)=3.3 Ref:  
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v7 p82 (1969)

Tetragonal - Powder Diffraction, I4<sub>1</sub>/amd (141) Z=4 mp= CELL: 3.7852 x 3.7852 x 9.5139  
;90.0 x 90.0 x 90.0;P.S=tI12 (O<sub>2</sub> Ti) Density(c)=3.893 Density(m)=5.01A Mwt=79.90 Vol=136.31  
F(30)=74.2(.0116,35/0) Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.52/X 1.89/4 2.38/2 1.70/2 1.67/2 1.48/1 2.43/1 2.33/1 1.26/1 1.36/1 NO-  
TE: Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA.  
Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by  
heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ,  
Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated  
patterns. Validated by calculated pattern.

---

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta 1/(2d)	2pi/d	$n^2$
25.281	3.5200	100.0	(1 0 1)	12.640	0.1420	1.7850
36.946	2.4310	10.0	(1 0 3)	18.473	0.2057	2.5846
37.800	2.3780	20.0	(0 0 4)	18.900	0.2103	2.6422
38.575	2.3320	10.0	(1 1 2)	19.288	0.2144	2.6943
48.049	1.8920	35.0	(2 0 0)	24.024	0.2643	3.3209
53.890	1.6999	20.0	(1 0 5)	26.945	0.2941	3.6962
55.060	1.6665	20.0	(2 1 1)	27.530	0.3000	3.7703
62.119	1.4930	4.0	(2 1 3)	31.059	0.3349	4.2084
62.688	1.4808	14.0	(2 0 4)	31.344	0.3377	4.2431
68.760	1.3641	6.0	(1 1 6)	34.380	0.3665	4.6061
70.309	1.3378	6.0	(2 2 0)	35.154	0.3737	4.6967
74.029	1.2795	2.0	(1 0 7)	37.014	0.3908	4.9107
75.029	1.2649	10.0	(2 1 5)	37.515	0.3953	4.9673
76.017	1.2509	4.0	(3 0 1)	38.009	0.3997	5.0229
80.725	1.1894	2.0	(0 0 8)	40.362	0.4204	5.2827
82.136	1.1725	2.0	(3 0 3)	41.068	0.4264	5.3588
82.659	1.1664	6.0	(2 2 4)	41.330	0.4287	5.3868
83.146	1.1608	4.0	(3 1 2)	41.573	0.4307	5.4128
93.217	1.0600	2.0	(2 1 7)	46.609	0.4717	5.9275
94.178	1.0517	4.0	(3 0 5)	47.089	0.4754	5.9743
95.139	1.0436	4.0	(3 2 1)	47.570	0.4791	6.0207
98.315	1.0182	2.0	(1 0 9)	49.158	0.4911	6.1709
99.801	1.0070	2.0	(2 0 8)	49.900	0.4965	6.2395
101.217	0.9967	2.0	(3 2 3)	50.609	0.5017	6.3040

---



---

---

# NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

$Eg5_x$	Curva de la relación entre el coeficiente de absorción $\alpha$ y la energía del fotón de la película de $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual al 5 % y x[ml] de $HCl$ .
$Eg_x$	Curva de la relación entre el coeficiente de absorción $\alpha$ y la energía del fotón de la película de $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual a x %.
$FF$	Factor de llenado
$FT_x$	Curva de fotorrespuesta correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada utilizando una concentración de isopropóxido de titanio igual a x %.
$IV_x$	Relación corriente-voltaje correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual a x %.
$J_{cc}$	Densidad de corriente de corto circuito
$J_{max}$	Densidad de corriente máxima
$Ni - SCX_y$	Celda solar sensibilizada realizada con $Ni$ recubrimientos sol-gel, utilizando una concentración X de isopropóxido de titanio igual a X % con concentración igual a yml de $HCl$ , en la elaboración de la película $TiO_2^b$
$P_{in}$	Potencia máxima
$P_{max}$	Potencia máxima

---

$RD5_x$	Espectro de reflectancia difusa correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual al 5 % y una concentración de x [ml] de $HCl$ .
$RD_x$	Espectro de reflectancia difusa correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual a x %.
$RE5_x$	Espectro de reflectancia especular correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual al 5 % y una concentración de x [ml] de $HCl$ .
$RE_x$	Espectro de reflectancia especular correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual a x %.
$TiO_2^b$	$TiO_2$ compacto
$TiO_2^m$	$TiO_2$ mesoporoso
$Tr5_x$	Espectro de transmitancia correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual al 5 % y una concentración de x [ml] de $HCl$ .
$TR_x$	Espectro de transmitancia correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual a x %.
$V_{ca}$	Voltaje de circuito abierto
$V_{max}$	Voltaje máximo
$XTi - x$	Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la película $TiO_2^b$ realizada usando una concentración de isopropóxido de titanio igual a x %.
toe	Se define la tonelada equivalente de petróleo (toe) como $10^7$ kcal (41,868 GJ), energía equivalente a la producida en la combustión de una tonelada de crudo de petróleo

---

## REFERENCIAS

- [Albella, 1993] Albella, J. (1993). *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [Armendáriz M. et al., 2014] Armendáriz M., E. N., Carbo Vela, P. C., Hernández Bocanegra, C. A., López Hernández, J., Martínez Peña, E., Rocha, E., & Rodríguez García, J. A. (2014). Ingeniería bioinspirada. *OmniaScience Monographs*.
- [Brajsa et al., 2004] Brajsa, A., Szaniawska, K., Barczyński, R., Murawski, L., Kościelska, B., Vomvas, A., & Pomoni, K. (2004). The photoconductivity of sol–gel derived TiO<sub>2</sub> films. *Optical Materials*, 26(2), 151–153.
- [Brinker & Scherer, 2015] Brinker, C. J. & Scherer, G. W. (2015). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- [Cahen et al., 2000] Cahen, D., Hodes, G., Grätzel, M., Guillemoles, J. F., & Riess, I. (2000). Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(9), 2053–2059.
- [Chang et al., 2002] Chang, R., College, W., Medeles, M., & Herranz, R. (2002). *Química*. McGraw-Hill.
- [Charbonneau et al., 2016] Charbonneau, C., et al. (2016). Solution processing of TiO<sub>2</sub> compact layers for 3rd generation photovoltaics. *Ceramics International*, 42(10), 11989–11997.

- 
- [Chen et al., 2010] Chen, L.-C., Chen, C.-C., & Tseng, B.-S. (2010). Improvement of short-circuit current density in dye-sensitized solar cells using sputtered nanocolumnar TiO<sub>2</sub> compact layer. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 61.
- [Dalley, 1992] Dalley, T. (1992). *Guía completa de ilustración y diseño: técnicas y materiales*, volume 6. Ediciones AKAL.
- [Dawes, 1976] Dawes, C. L. (1976). *Electricidad industrial*. Reverté.
- [Eisberg & Resnick, 1978] Eisberg, R. M. & Resnick, R. (1978). *Física cuántica*. Limusa.
- [Escobar, 2001] Escobar, A. J. (2001). *Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Sol-Gel*. PhD thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.
- [Eugene, 1999] Eugene, O. (1999). *Métodos Ópticos de Análisis*. Editorial Reverté.
- [Fang et al., 2004] Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., & Abe, E. (2004). Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with Pt films of different thickness. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1), 179–182.
- [García, 2007] García, M. L. R. (2007). Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. *Universidad Nacional Autónoma, México*, (pp. 1–52).
- [Garnica Pérez et al., 2013] Garnica Pérez, S. A., Gochi-Ponce, Y., & Paraguay-Delgado, F. (2013). Caracterización de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> obtenidas sobre vidrio por aspersión pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel. *Superficies y vacío*, 26(2), 36–41.
- [Gonçalves et al., 2008] Gonçalves, L. M., de Zea Bermudez, V., Ribeiro, H. A., & Mendes, A. M. (2008). Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future. *Energy & Environmental Science*, 1(6), 655–667.
- [González & Santiago, 2007] González, A. J. & Santiago, S. G. (2007). Structural and optoelectronic characterization of TiO<sub>2</sub> films prepared using the sol–gel technique. *Semiconductor science and technology*, 22(7), 709.
-

- [Goodfellow, 2017] Goodfellow (2017). Dióxido de Titanio - Catalogo en linea - Materiales en pequenas cantidades para el diseno - Goodfellow. <http://www.goodfellow.com/S/Dioxido-de-Titanio.html>.
- [Grätzel, 2004] Grätzel, M. (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1), 3–14.
- [Halliday et al., 1999] Halliday, Resnick, & KS, K. (1999). *Física, Volumen 2*. Editorial Continental, México.
- [Hara & Arakawa, 2003] Hara, K. & Arakawa, H. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 6634696.
- [Hlawiczka, 1977] Hlawiczka, P. (1977). *Introducción a la electrónica cuántica*. Reverté.
- [Jourdani et al., 2004] Jourdani, R., Outzourhit, A., Oueriagli, A., Aitelhabti, D., Ameziane, E., Barazzouk, S., & Hotchandani, S. (2004). Structural, optical and electrochromic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spin coating. *Active and passive electronic components*, 27(3), 125–131.
- [Kanemitsu, 2002] Kanemitsu, Y. (2002). Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures. *Journal of luminescence*, 100(1), 209–217.
- [Landmann et al., 2012] Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *Journal of physics: condensed matter*, 24(19), 195503.
- [Lee et al., 2007] Lee, Y., Jang, S.-R., Vittal, R., & Kim, K.-J. (2007). Dinuclear Ru (ii) dyes for improved performance of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. *New Journal of Chemistry*, 31(12), 2120–2126.
- [Mario et al., 2012] Mario, A., Arturo, M., Luis, C., Rutilo, S.-G., María de la Luz, O., et al. (2012). Characteristics of SnO<sub>2</sub>: F thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: effect

---

of water content in solution and substrate temperature. *Materials Sciences and Applications*, 2012.

[McKelvey et al., 1994] McKelvey, J. P. et al. (1994). *Física del estado sólido y de semiconductores*.

[NREL, 2016] NREL (2016). Best Research-Cell Efficiencies. [http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg).

[O'regan & Graetzel, 1991] O'regan, B. & Graetzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *Nature*, 353(6346), 737–740.

[Pineda & García, 1996] Pineda, F. D. & García, E. A. (1996). *Ecología y desarrollo: escalas y problemas de la dialéctica desarrollo-medio ambiente*. Editorial Complutense.

[PVEDUCATION, 2016] PVEDUCATION (2016). Air Mass | PVEducation. <http://pveducation.org/pvcdrom/2-properties-sunlight/air-mass>.

[PVEDUCATION2, 2016] PVEDUCATION2 (2016). Solar Radiation Outside the Earth's Atmosphere | PVEducation. <http://pveducation.org/pvcdrom/2-properties-sunlight/solar-radiation-outside-earths-atmosphere>.

[Reddy et al., 2003] Reddy, K. M., Manorama, S. V., & Reddy, A. R. (2003). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 239–245.

[Rigaku, 2016] Rigaku (2016). Difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasado (GIXRD) para análisis de materiales de película (lámina) delgada. | Rigaku - X-ray analytical instrumentation. <http://www.rigaku.com/es/products/xrd/ultima/app029>.

[SENER, 2017] SENER (2017). SENER | Sistema de Información Energética | Generación bruta por tecnología. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IIIA1C05>.

[Soria, 2006] Soria, A. F. (2006). *Física nuclear y de partículas*. PUV.

- [Statiscal, 2016] Statiscal, B. (2016). BP Statistical Review of World Energy June 2016. *Statiscal Review*.
- [Sánchez, 2016] Sánchez, M. A. (2016). *DESARROLLO DE CELDAS SOLARES A BASE DE ÓXIDO DE TITANIO SENSIBILIZADAS CON EL COLORANTE DE RUTENIO N719 Y EL COLORANTE NOCHEZTLI DEL MEXICO PRECOLOMBINO*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [UCA, 2017] UCA (2017). Grupo Geles de la Universidad de Cádiz. <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>.
- [UTexas, 2017] UTexas (2017). HOMO/LUMO. <https://ch301.cm.utexas.edu/section2.php?target=imfs/mo/homo-lumo.html>.
- [Velázquez, 2012] Velázquez, M. S. (2012). *DESARROLLO Y FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES DE DIÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO SENSIBILIZADAS CON COLORANTE DE RUTENIO*. Master's thesis, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.
- [Wang et al., 2003] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., & Grätzel, M. (2003). Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(51), 14336–14341.
- [Wang et al., 2005] Wang, Q., Moser, J.-E., & Grätzel, M. (2005). Electrochemical impedance spectroscopy analysis of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(31), 14945–14953.

- [Westermarck et al., 2002] Westermarck, K., Rensmo, H., Siegbahn, H., Keis, K., Hagfeldt, A., Ojam e, L., & Persson, P. (2002). PES studies of Ru (dcbpyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (NCS)<sub>2</sub> adsorption on nanostructured ZnO for solar cell applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(39), 10102–10107.
- [Yu et al., 2009] Yu, H., Zhang, S., Zhao, H., Will, G., & Liu, P. (2009). An efficient and low-cost TiO<sub>2</sub> compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 54(4), 1319–1324.
- [Yu, 2012] Yu, Z. (2012). Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells.
- [Zhang & Banfield, 2002] Zhang, H. & Banfield, J. F. (2002). Kinetics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania. *Chemistry of materials*, 14(10), 4145–4154.