



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

“DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE INTERFACES DE CALCÓGENOS TIPO P
PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS”

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

RAMSÉS ALEJANDRO MIRANDA GAMBOA

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. HAILIN ZHAO HU
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DR. EDGAR ÁLVAREZ ZAUCO
FACULTAD DE CIENCIAS

TEMIXCO, MORELOS

FEBRERO DE 2024.



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.

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM
Acuerdo del Comité Académico del 28 de junio de 2023**

Declaración de Autoría

Yo, Ramsés Alejandro Miranda Gamboa, hago constar que esta tesis titulada, "Diseño y caracterización de interfaces de calcogenuros tipo p para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos" y el trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo,

Yo confirmo que:

Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de Maestría/Doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución.

Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría.

He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo.


Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado cuáles fueron sus contribuciones.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

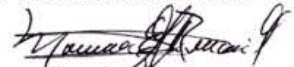
Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía.

Acepto que, en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Nombre Alumno: **Ramsés Alejandro Miranda Gamboa**

Firma: 

Nombre del Tutor: **Marina Elizabeth Rincón González**

Firma: 

Fecha: 24 de enero de 2024



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado:

Diseño y caracterización de interfaces de calcogenuros tipo p para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos

que presenté para obtener el grado de ---Doctorado--- es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi programa de posgrado, citando las fuentes ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de graduación.

Atentamente

Ramsés Alejandro Miranda Gamboa, 302102491

(Nombre, firma Número de cuenta de la persona alumna)

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por su apoyo decidido, generoso y desinteresado durante mis estudios de doctorado y desde luego en muchas otras ocasiones a través de sus múltiples instancias.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), entidad que me otorgó los mecanismos y conocimientos para llevar a cabo el proyecto de doctorado. En especial a los doctores Enrique Sansores y Sandra Rodil, coordinadores durante mi estancia que fueron considerados en situaciones particulares, a Diana Arias y Esther Carrillo por su ayuda para realizar trámites administrativos.

Al Instituto de Energías Renovables (IER), lugar donde laboro y me ha brindado los laboratorios y espacios propicios para llevar a cabo la investigación del doctorado. En el Laboratorio de Óxidos Metálicos y Nanocarbono pasé incontables horas desarrollando los materiales de mi investigación.

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de Doctorado.

Orgullosamente UNAM.

Ramsés Alejandro Miranda Gamboa

Contenido

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1 Estado del arte.....	3
1.2 Antecedentes.....	4
1.2.1 Celdas solares de Sb_2S_3	4
1.2.2 Uso de $TiCl_4$ en celdas solares.....	9
1.2.3 Uso de $TiCl_4$ en celdas solares de Sb_2S_3	10
1.3 Hipótesis.....	10
1.4 Objetivo general.....	10
1.5 Objetivos específicos.....	10
Capítulo 2. Marco Teórico.....	11
2.1 Celdas Solares.....	11
2.1.1 Generalidades.....	12
2.1.2 Celdas solares de tercera generación.....	14
2.1.3 Arquitectura de celdas solares de tercera generación.....	20
2.1.4 Funcionamiento de celdas solares de tercera generación.....	23
2.1.5 Parámetros fotovoltaicos.....	25
2.1.6 Circuito equivalente.....	26
2.2 Propiedades de los materiales absorbedores de las celdas solares: Sb_2S_3	28
2.2.1 Propiedades estructurales.....	28
2.2.2 Propiedades optoelectrónicas.....	30
2.3 Propiedades de los ETM de las celdas solares: TiO_2	31
2.3.1 Propiedades estructurales.....	32
2.3.2 Propiedades electrónicas.....	33
2.3.3 Recubrimientos de TiO_2 mediante sol gel.....	35
2.3.4 Tratamiento con $TiCl_4$ en celdas solares emergentes.....	38
2.4 Técnicas de caracterización específicas.....	39
2.4.1 Espectroscopía Raman.....	39
2.4.2 Espectroscopía de fotovoltaje superficial (SPV).....	44
2.4.3 Corriente limitada por carga espacial (SCLC).....	53
2.4.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	57

2.4.5. EIS en celdas solares de estado sólido.....	59
2.5 Otros modificadores interfaciales en celdas solares de Sb_2S_3	60
2.5.1 Nanoestructuras de carbono.....	61
2.5.2 Bicapa de óxidos metálicos como ETM.....	62
2.5.3 Capa interfacial de ZnS	64
Capítulo 3. Metodología Experimental.....	67
3.1 Preparación de sustratos.....	67
3.2 Síntesis y depósito de la capa compacta de TiO_2	67
3.3 Tratamiento TiCl_4 sobre la capa compacta de TiO_2	67
3.4 Depósito de películas delgadas de Sb_2S_3	68
3.5 Fabricación de dispositivos fotovoltaicos.....	69
3.6 Dispositivo de solo electrones.....	70
3.7 Técnicas de caracterización.....	70
3.7.1 Química, estructural y morfológica.....	70
3.7.2 Espectroscópica.....	71
3.7.3 Optoelectrónica.....	71
Capítulo 4. Caracterización de los materiales y películas.....	73
4.1 Caracterización de las películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$	73
4.1.1 Estructural y morfológica.....	73
4.1.2 Óptica.....	76
4.1.3 Espectroscópicas.....	76
4.2 Caracterización de películas delgadas de Sb_2S_3 depositado sobre TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$	81
4.2.1 Caracterización estructural y morfológica.....	81
4.2.2 Caracterización óptica.....	83
4.2.3 Mapeos Raman.....	84
Capítulo 5. $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM en dispositivos fotovoltaicos de Sb_2S_3	91
5.1 Celdas solares de Sb_2S_3 con $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM.....	91
5.1.1 Desempeño de dispositivos fotovoltaicos.....	91
5.1.2 Diagrama de energía de los dispositivos fotovoltaicos.....	94
5.1.3 Estudios de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	95
5.1.4 Densidad de estados trampa mediante SCLC.....	96
5.1.5 Decaimiento de SPV.....	97
Conclusiones.....	99
Referencias.....	100

Anexo 1: Publicación derivada de este trabajo.....	114
Anexo 2: Portada de publicaciones en colaboración relacionadas con celdas solares de Sb ₂ S ₃	127

Resumen

La búsqueda constante de materiales económicos y amigables con el medio ambiente en aplicaciones fotovoltaicas se ha vuelto crucial para su implementación exitosa como fuente de energía renovable, así como la comprensión de diversas estrategias para mejorar el rendimiento fotovoltaico. En este trabajo de tesis se implementó el tratamiento con TiCl_4 (usado en celdas solares sensibilizadas por colorantes) sobre la capa compacta de TiO_2 , para obtener un TiO_2 modificado y usarlo como material transportador de electrones (ETM) en celdas solares planas de Sb_2S_3 , enfoque que no había sido explorado en celdas con esa arquitectura. El tratamiento con TiCl_4 impactó significativamente en las propiedades morfológicas, estructurales, electrónicas, químicas y de transporte del TiO_2 . Después de tratamiento con TiCl_4 , la capa de TiO_2 es más cristalina, con una reducción significativa de vacancias de oxígeno y grupos hidroxilo, y con una mejor cobertura superficial del sustrato FTO. Estas propiedades impactan la formación de la película de Sb_2S_3 , particularmente el grado de cobertura, el crecimiento preferencial de los planos (hk1) y el enriquecimiento de azufre, lo que resulta en la disminución de estados trampa interfaciales y un mejor alineamiento energético de las bandas. La fuerza “motriz” para la inyección de electrones en la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ se ve favorecida, y junto con los otros efectos, resulta en la mejora de la celda solar plana FTO/ TiO_2 - $\text{TiCl}_4/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbCl}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ que reporta un valor de 5.07%, en comparación con el 4.57% de la celda solar de control.

La tesis se estructura de la siguiente manera: el Capítulo 1 presenta el estado del arte de las celdas solares de Sb_2S_3 y del tratamiento con TiCl_4 en tecnologías fotovoltaicas. Así mismo, presenta el propósito de este proyecto doctoral a través de la hipótesis y objetivos. El Capítulo 2 comprende el marco teórico necesario para entender los materiales, los métodos experimentales y el alcance de los modelos empleados para extraer los parámetros de interés. Incluye un repaso de las principales tecnologías fotovoltaicas emergentes y sus principios operacionales, un resumen de los parámetros fotovoltaicos, la descripción de las principales características del Sb_2S_3 y del TiO_2 y el principio del método sol-gel (que es el aplicado para depositar este óxido), una reseña de las técnicas espectroscópicas de caracterización centrales al proyecto y, finalmente, un resumen de otras alternativas de modificadores interfaciales en celdas solares de Sb_2S_3 . El Capítulo 3 detalla la metodología experimental para fabricar y caracterizar los dispositivos fotovoltaicos de Sb_2S_3 usando el TiO_2 modificado con el tratamiento de TiCl_4 . El Capítulo 4 presenta los resultados y discusión del efecto que tiene el tratamiento en las propiedades del óxido y en el crecimiento del Sb_2S_3 . El Capítulo 5 presenta los resultados de la caracterización de los dispositivos y la efectividad del tratamiento con TiCl_4 en la mejora de las propiedades interfaciales, enfatizando la cinética del transporte de portadores de carga y el efecto en la remoción de las trampas. En las Conclusiones se presenta el alcance del proyecto relativo al objetivo general y objetivos específicos, reportando un aumento significativo en la eficiencia de la celda mediante estrategias de bajo costo y el mecanismo responsable de estas

mejoras, validado por el extenso uso de técnicas de caracterización y modelos disponibles en la literatura. Un par de anexos complementan la tesis doctoral, presentando la publicación de primer autor y otras en colaboración durante el doctorado.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Estado del arte

En el campo fotovoltaico actual, es necesario estudiar materiales absorbedores de luz que sean alternativas ecológicas, estables, no tóxicas, baratas y más sencillas que las actuales celdas solares de silicio [1]. En este sentido, los calcogenuros binarios de la familia *V-VI* han atraído fuertemente la atención de los investigadores desde hace más de 10 años [2]. Entre estos materiales, el trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) ha destacado como material solar debido a sus propiedades como: abundancia en la corteza terrestre, constituyentes no tóxicos, brecha de banda directa adecuada para la radiación solar (1.7 eV), alto coeficiente de absorción ($\alpha > 10^5 \text{cm}^{-1}$ a 450 nm) y buena estabilidad química. Por otro lado, su existencia en una fase estable con un punto de fusión bajo (~ 550 °C) favorece la fabricación de películas delgadas de Sb_2S_3 con alta cristalinidad y procesamiento sencillo que pueden sintetizarse a bajas temperaturas (< 350 °C) [3]. Todas estas propiedades hacen del Sb_2S_3 un candidato atractivo para su uso en dispositivos fotovoltaicos estables, eficientes y rentables.

En relación con la arquitectura de las celdas solares de tercera generación, las celdas solares de Sb_2S_3 pueden clasificarse en dos configuraciones diferentes: mesoporosa y de estructura plana [2], [4], [5]. Aunque gran parte de la investigación previa se ha centrado en la estructura mesoporosa, se han producido avances significativos en la estructura plana [5], ya que una película compacta en una arquitectura plana disminuye la necesidad de una gran superficie para la generación de fotocorriente, los procesos de fabricación son más sencillos, además de evitar la recombinación interfacial de portadores de carga.

En la estructura de heterounión plana, el material transportador de electrones (ETM) desempeña un papel crucial extrayendo los electrones fotogenerados de la capa activa de Sb_2S_3 y transportándolos al cátodo. Además, los ETM funcionan como capa bloqueadora de huecos, reduciendo la recombinación de huecos para evitar pérdidas de fotovoltaje, promoviendo un mejor rendimiento de los dispositivos [6], [7]. Entre los diferentes enfoques, los óxidos metálicos con gran energía de brecha de banda prohibida (E_g), como TiO_2 , ZnO y SnO_2 , han recibido un gran interés por sus características intrínsecas, como conductividad de electrones adecuada, constante dieléctrica alta, así como su superior estabilidad química y térmica, en comparación con los semiconductores orgánicos [8], [9]. En las tecnologías fotovoltaicas, los óxidos metálicos, que se desempeñan como ETM's, deben tener una alineación de bandas adecuada y una buena movilidad de electrones para conseguir dispositivos con un buen rendimiento [10], [11]. Hasta hoy, el TiO_2 es el ETM más utilizado para fabricar celdas solares eficientes de Sb_2S_3 [12] por su estabilidad química [13], propiedades optoelectrónicas [14] y compatibilidad con diversos métodos de deposición [15]. Sin embargo, la presencia de numerosos

estados trampa e inhomogeneidades en la superficie de la película de TiO_2 , la interfaz entre el TiO_2 y la capa activa o absorbadora, conduce a un transporte de carga ineficiente y a una gran recombinación de carga [16], lo que limita severamente el desempeño del dispositivo fotovoltaico.

El depósito por baño químico de TiO_2 a partir de la hidrólisis de TiCl_4 es comúnmente usado como una técnica clásica para modificar las superficies del ETM TiO_2 compacto ($\text{TiO}_2\text{-c}$) o mesoporoso ($\text{TiO}_2\text{-mp}$). El post tratamiento de TiCl_4 fue inicialmente utilizado en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs) y fue después implementada para las celdas solares de perovskitas (PSC). Se ha demostrado que el tratamiento con TiCl_4 puede modificar la superficie de la película mesoporosa de TiO_2 mejorando la unión entre las nanopartículas de TiO_2 y retardar la recombinación de carga de los portadores fotogenerados [17], [18], [19], [20], [21]. El tratamiento con TiCl_4 , que añade una capa adicional de TiO_2 , ha demostrado aumentar el área superficial de la película mesoporosa de TiO_2 [22] y, en consecuencia, aumentar el diámetro medio de las partículas y, al mismo tiempo, mejorar la cantidad de colorante adsorbido en el ánodo de la DSSC [22].

Otras estrategias de modificadores interfaciales en celdas solares planas de Sb_2S_3 incluyen: (a) la incorporación de nanocintas de grafeno (GNR) y grafeno dopado con azufre (S-GNR) como capa interfacial entre las películas TiO_2 y Sb_2S_3 [23]; (b) el uso de una bicapa de óxidos metálicos combinando ZnO y TiO_2 como ETM [24]; (c) la adición de una capa interfacial de ZnS mediante el método de adsorción y reacción de capas iónicas (SILAR) [25].

1.2 Antecedentes

1.2.1 Celdas solares de Sb_2S_3

Las celdas solares sensibilizadas por semiconductores (SSSC) tienen una arquitectura heredada de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) y utilizan semiconductores en lugar del tinte fotoactivo. Las SSSC utilizaron un material transportador de huecos de estado sólido en lugar del electrolito líquido, que era el donador de electrones. De los diferentes calcogenuros utilizados como semiconductores sensibilizadores (entre ellos el PbS , In_2S_3 , Cu_{2-x}S , CuInS , CdS , CdSe , CdTe), el Sb_2S_3 ha demostrado los resultados más favorables [3].

En 2009 Itzhaik y colaboradores publicaron el primer informe de SSSC de Sb_2S_3 . $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-c}/\text{TiO}_2\text{-mp}/\text{In-OH-S}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$ fue la estructura que eligieron, similar a las de las DSSC [26]. Usando tiocionato de cobre (CuSCN) como el material transportador de huecos (HTM), esta celda tuvo una eficiencia de conversión de energía (PCE) de 3.37%. Después, Tsujimoto y colaboradores [27], crearon una fina película de óxidos metálicos sobre la capa mesoporosa de TiO_2 para mejorar la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$. El mismo equipo de investigación dopó el Sb_2S_3 con titanio (Ti), logrando una PCE del 5.66% utilizando la arquitectura $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-c}/\text{TiO}_2\text{-mp}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$ [27], que actualmente es la celda con arquitectura de SSSC con un HTM inorgánico más eficiente.

Varios autores sugieren que CuSCN es el origen de la resistencia en serie comparativamente alta y del bajo factor de llenado (FF) de las SSSC de Sb_2S_3 . El siguiente paso fue utilizar un HTM orgánico en las SSSC de Sb_2S_3 . Spiro-OMeTAD fue utilizado como HTM en las SSSC de Sb_2S_3 ; alcanzando una PCE del 5.2% [28] bajo la intensidad de 0.1 soles, debido a la inestabilidad de este HTM a radiaciones intensas y una pequeña longitud de difusión de huecos [28]. En 2010, Chang y colegas descubrieron que usando poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) como HTM, las SSSC de Sb_2S_3 demostraron una notable PCE de 5.06% [29]. Además, agregaron una capa de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) sobre el P3HT para mejorar el contacto con el oro (Au). El FF de esta celda aumentó un 20%. Esto se debe al mejoramiento de la interfaz Sb_2S_3 /P3HT y al transporte y extracción de huecos (i.e., en la interfaz P3HT/PEDOT:PSS). El Sb_2S_3 puede formar complejos estables con los grupos tiofeno del P3HT debido a la debilidad de los enlaces S-Sb del Sb_2S_3 . Esto puede ayudar a pasivar los estados trampa en la superficie del Sb_2S_3 y reducir la degradación del P3HT causada por el oxígeno [29].

Debido a las desventajas del P3HT, se optó por el poli[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexil)-4H-cyclopenta [2,1-b; 3,4-b0]ditiófeno)-alt-4,7(2,1,3-benzotiadiazole)] (PCPDTBT) como HTM porque tiene una configuración mejorada de los grupos tiofeno. Además, se utilizó en conjunto con el PCPDTBT el transportador de electrones orgánico, [6,6] fenil- C_{61} -ácido butírico (PCBM) [30], para aumentar la absorción y recopilación de portadores fotogenerados en la región de longitudes de onda más largas. Los cambios realizados aumentaron el FF , pero debido a la alta tasa de recombinación intrínseca en Sb_2S_3 , el valor V_{oc} no logró mejorarse. Se sugirió que se habían generado estados trampa intermedios dentro de la brecha de energía E_g generados por vacancias de azufre (S) u otros defectos puntuales que propiciaban la recombinación en el Sb_2S_3 [31]. Con la implementación de un tratamiento superficial de tioacetamida (TA), Choi y colaboradores [32], resolvieron el problema de la deficiencia de S. Los autores propusieron que, mediante el tratamiento térmico, la TA se podría descomponer en acetonitrilo (CH_3CN) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), que tiene la capacidad de sulfurar incluso al Sb_2O_3 y, por lo tanto, la superficie del Sb_2S_3 . La cantidad de Sb_2O_3 y la densidad de las trampas interfaciales disminuyeron por este tratamiento. Con la arquitectura FTO/ TiO_2 -c/ TiO_2 -mp/ Sb_2S_3 /PCPDTBT(PCBM)/Au, la eficiencia de la SSSC de Sb_2S_3 de 7.5 % se logró optimizando los espesores de las capas de la celda solar [32]. La información sintetizada de este progreso se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Progreso de las principales SSSC de Sb_2S_3 , etapas del proceso, estructura de la celda y los parámetros fotovoltaicos del dispositivo campeón

Referencia	Estructura	Pre-tratamiento	Post-tratamiento	Parámetros Fotovoltaicos			
				V_{oc} V	J_{sc} mA/cm ²	FF %	PCE %
2009 [26]	*ETM/In-OH-S/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au		KSCN	0.49	14.1	48.8	3.37
2013 [27]	ETM/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au	BaTiO ₃ /MgO	KSCN	0.61	16.5	57.2	5.66
2010 [28]	ETM/ Sb_2S_3 /In-OH-S/spiro-OMeTAD/Au	TiCl ₄	–	0.61	10.6	48	3.1
2010 [29]	ETM/ Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au	TiCl ₄	–	0.56	12.3	70	5.06
2012 [30]	ETM/ Sb_2S_3 /PCPDTBT(PCBM)/Au	TiCl ₄	–	0.60	16	65.5	6.3
2014 [32]	ETM/ Sb_2S_3 /PCPDTBT(PCBM)/Au	TiCl ₄	TA	0.71	16.1	65	7.5

Después de la aplicación exitosa del Sb_2S_3 en las SSSC, las celdas solares de geometría plana de Sb_2S_3 empezaron a ganar interés. Usando los mismos materiales y técnicas de deposición, Boix y colaboradores compararon celdas solares de Sb_2S_3 planas y nanoestructuradas [33]. Con la arquitectura FTO/TiO₂-c/ Sb_2S_3 /P3HT/Au, estos dispositivos demostraron una PCE del 1.43%. La optimización de los espesores y la morfología de las capas fue el objetivo de los trabajos posteriores en este tipo de celda solar, ya que el transporte de portadores depende de la morfología del absorbedor. Sung y colaboradores [34] descubrieron que, en lugar de una capa plana de TiO₂, una capa rugosa mejora la morfología y el desempeño del dispositivo depositado por spin coating. Para reducir los efectos de dispersión en las fronteras de grano y mejorar el transporte de portadores en la película, se desean granos compactos y grandes. Wang y colaboradores [35] emplearon una solución de Sb_2O_3 disuelto en disulfuro de carbono (CS_2) combinada con n-butilamina. Luego, lo depositaron sobre la capa de Sb_2S_3 mediante spin coating, lo que resultó en un tamaño de cristal superior a 6 μm . Este dispositivo logró una PCE de 4.3%.

El método de depósito de capas atómicas, (ALD), se utilizó para lograr la PCE más alta en celdas solares planas de Sb_2S_3 . Kim y colaboradores utilizaron el método de para depositar una película amorfa de Sb_2S_3 altamente uniforme [36]. Luego, la película fue sometida a un tratamiento térmico en una atmósfera de H_2S a 330 °C. El espesor optimizado de la capa de Sb_2S_3 de 100 nm, el control de la morfología y la pureza de la fase cristalina, mejoraron el desempeño de la celda solar que ahora tiene una PCE de 5.77%. La celda récord utilizó la arquitectura FTO/TiO₂-c/ Sb_2S_3 -c/P3HT/PEDOT:PSS/Au, donde las capas de P3HT y PEDOT:PSS usadas como HTM mejoraron la extracción de carga [29].

El dopaje también se ha utilizado para incrementar la eficiencia de las celdas solares de Sb_2S_3 . Mediante dopaje tipo *n* con 4.8% de ZnCl_2 en la solución precursora, se logró una PCE de 6.35%,

dado que se indujo la generación de vacancias de azufre en la película Sb_2S_3 , lo que aumentó la concentración de electrones y elevó el nivel de energía de Fermi [37]. Otros investigadores reportaron una PCE de 6.56% mediante dopaje tipo n con metales alcalinos como Li, Na, K, Rb y Cs. La coordinación del azufre con los metales alcalinos aumenta el número de vacancias de azufre, y el dopaje con Cs mejora la uniformidad de las películas de Sb_2S_3 , lo que contribuye a un mejor transporte de portadores de carga. Estos trabajos demuestran que las estrategias de dopaje son métodos eficientes para mejorar la calidad del absorbedor [38].

Otro método denominado "dirección de estructura" lo utilizó Jin y colaboradores en el depósito hidrotermal de Sb_2S_3 [39]. Ellos depositaron una capa de CdS entre la película de TiO_2 y la deposición hidrotermal del Sb_2S_3 , lo que dio lugar al crecimiento de Sb_2S_3 con la orientación preferente perteneciente a la familia [hk1]. Observaron una eficiencia de 6.4% debido a menos límites de grano y buenos contactos interfaciales con el ETL, facilitando el transporte de carga y reduciendo la recombinación en el dispositivo. Otros trabajos reportan nanoestructuras 1-D cubiertas con Sb_2S_3 para mejorar la colección de carga. Para ello, el complejo de Sb/TU se deposita por spin coating sobre arreglos 1-D de nanobarras de TiO_2 ; se encontró que la eliminación de solventes orgánicos mediante el precalentamiento de la película es la razón de las propiedades optoelectrónicas mejoradas. La fotocorriente y el factor de llenado del dispositivo mejoran también con esta estrategia [40].

Las celdas solares de Sb_2S_3 también mejoran la PCE reduciendo los defectos de Sb_2S_3 a través de post-tratamientos. Han y colaboradores [41] informaron del uso de la sal inorgánica SbCl_3 como post-tratamiento, pues pasiva los defectos del Sb_2S_3 y reduce la recombinación no radiativa, mejorando así la eficiencia de colección de cargas. Este modificador interfacial también evita el contacto directo entre TiO_2 y Spiro-OMeTAD. La eficiencia del 7.1 % se atribuye a la pasivación de estados trampa (vacancias de azufre) en las fronteras de grano o en las interfaces del Sb_2S_3 . Muy recientemente [42], se reportó un nuevo procedimiento de deposición química utilizando precursores novedosos para el antimonio y combinados para el azufre. Debido a la sinergia de hidrólisis entre varias fuentes de azufre, la tasa de deposición, la morfología, la cristalinidad y las orientaciones preferenciales de la película de Sb_2S_3 mejoraron. Esto resultó en propiedades optoelectrónicas significativamente mejoradas y, en última instancia, en una eficiencia superior al 8%, la mayor en todos los tipos de celdas solares de Sb_2S_3 hasta la fecha. La Tabla 1.2 sintetiza las principales estrategias utilizadas para mejorar las propiedades de las celdas solares planas de Sb_2S_3 .

Tabla 1.2 Avance de las principales celdas solares planas de Sb_2S_3 , estructura de la celda, condiciones experimentales y los parámetros fotovoltaicos del dispositivo campeón

Referencia	Estructura	Método de depósito	Variable experimental	Parámetros fotovoltaicos			
				V_{oc} V	J_{sc} mA/cm ²	FF %	PCE %
2012[33]	FTO/TiO ₂ -c/Sb ₂ S ₃ /P3HT/Au	CBD	Control de nanoestructuras	0.56	7.15	35	1.43
2017[35]	FTO/TiO ₂ -c/Sb ₂ S ₃ /SpiroOMeTAD/Au	FCA	Complejo Sb-S impacta tamaño de grano	0.63	12.9	52	4.3
2014[36]	FTO/TiO ₂ -c/Sb ₂ S ₃ /P3HT/PEDOT:PSS/Au	ALD	Pureza de fase y atmosfera de H ₂ S	0.67	14.9	58	5.77
2018[37]	FTO/TiO ₂ -c/Sb ₂ S ₃ /SpiroOMeTAD/Au	Spin coating	Dopado con Zn al 4.8%	0.65	17.19	57.1	6.35
2019[38]	FTO/TiO ₂ -c/Sb ₂ S ₃ /SpiroOMeTAD/Au	Spin coating	Dopado con Cs	0.69	17.3	55.2	6.56
2020[39]	FTO/TiO ₂ -c/CdS/Sb ₂ S ₃ /SpiroOMeTAD/Au	Hidrotermal	Crecimiento epitaxial	0.76	15.1	56.1	6.4
2018[40]	FTO/TiO ₂ -c/TiO ₂ -NR/Sb ₂ S ₃ /SpiroOMeTAD/Au	Spin coating	Pureza de fase	0.67	18.43	54.8	6.78
2020[41]	FTO/TiO ₂ -c/Sb ₂ S ₃ /SbCl ₃ /SpiroOMeTAD/Au	Spin coating	Capa interfacial	0.72	17.24	57.2	7.1
2022[42]	FTO/CdS/Sb ₂ S ₃ /SpiroOMeTAD/Au	CBD	Fuente múltiple de azufre	0.76	17.41	60.5	8.0

En el grupo del IER-UNAM donde se desarrolló esta tesis, también se han reportado trabajos sobre modificadores interfaciales en celdas solares planas de Sb_2S_3 . Un estudio previo [23] presentó un método ecológico para mejorar las celdas solares planas de Sb_2S_3 utilizando nanocintas basadas en grafeno. Mediante la adición de hojas de GNR y S-GNA como capas interfaciales entre las películas de TiO_2 y Sb_2S_3 , el rendimiento fotovoltaico fue mejorado hasta el 4.1%, 25% más que el dispositivo de control. La mejoría se debió a un aumento en el voltaje generado por los materiales de carbono y una mejor transferencia de carga interfacial, así como a la reducción del tiempo de transporte de electrones y supresión de la formación de estados interfaciales. En otro trabajo de nuestro grupo [24] se hicieron celdas solares planas de Sb_2S_3 utilizando una doble capa de películas compactas de ZnO y TiO_2 . El ETM compuesto por ZnO/ TiO_2 produjo un mayor rendimiento fotovoltaico, con una eficiencia de 5.08%, lo que equivale a un aumento del 32% respecto al ETM con una monocapa, un voltaje de circuito abierto de 0.58 V, y una densidad de corriente de 16.17 mA * cm⁻². Esta bicapa promueve la inyección de carga, reduce la resistencia y los caminos de dispersión de corriente, y reduce la recombinación de carga en la interfaz ETM/ Sb_2S_3 . Un enfoque diferente se estudió al agregar una capa interfacial de ZnS (libre del tóxico CdS) entre las películas de TiO_2 y el Sb_2S_3 . La capa interfacial se hizo mediante el método de SILAR. Los análisis estructurales y morfológicos del Sb_2S_3 depositado hidrotermalmente sobre la capa de TiO_2 con la capa interfacial de ZnS muestran que el Sb_2S_3 tiene una orientación cristalina y morfología diferente. La celda solar de Sb_2S_3 que usa la capa interfacial reporta una PCE de 5.01%, mientras que el dispositivo fabricado con solo TiO_2 alcanza una PCE de 3.42% en condiciones similares. Las mediciones del coeficiente de difusión,

longitud de difusión de electrones y la recombinación de carga apoyan el efecto benéfico de la capa interfacial de ZnS [25].

1.2.2 Uso de TiCl_4 en celdas solares

En las celdas solares de Perovskita (PSC) con arquitectura plana, el tratamiento con tetracloruro de titanio (TiCl_4) sobre la capa compacta de TiO_2 y el sucesivo calentamiento-sinterización han sido importantes en el rendimiento fotovoltaico. El proceso de calentamiento convierte las especies de la solución de TiCl_4 en pequeños cristales de TiO_2 sobre la superficie de la película compacta-policristalina de TiO_2 . Trabajos anteriores han sugerido que el tratamiento con TiCl_4 disminuye los espacios en la interfaz entre TiO_2 y la capa de perovskita, ya que está asociado con una mejora en la “humectabilidad” cuando la solución precursora de perovskita se deposita en la superficie de la película de TiO_2 , facilitando la extracción de carga y disminuyendo la recombinación [43]. Además de mejorar la cobertura de la capa absorbedora sobre la capa TiO_2 , se ha demostrado que los cristales de TiO_2 originados del tratamiento de TiCl_4 , mejoran el rendimiento de las celdas solares debido a la modificación de las propiedades cinéticas del TiO_2 , como la inyección, el transporte y la recombinación de carga derivada de un mejor posicionamiento del borde de la banda de conducción del TiO_2 [44], [45], [46], [47]. Concretamente, Murakami y colaboradores [47], estudiaron el mecanismo de transferencia de carga proveniente del tratamiento con TiCl_4 y mostraron que, a través de él, el borde de la banda de conducción de la capa compacta de TiO_2 se desplazó a niveles más altos, lo que mejora la separación de carga en la interfaz, dando un aumento en la fotocorriente y en el rendimiento de las PSC [48].

Por otra parte, se encontró que las trampas superficiales de la superficie del TiO_2 son responsables de la recombinación de las cargas y limitan su transporte. Además, la película resultante de TiO_2 , procedente de la hidrólisis de TiCl_4 , puede influir en la densidad y distribución de estas trampas superficiales. En consecuencia, el transporte de electrones y la cinética de recombinación se puede modular con el tratamiento de TiCl_4 [49], [50]. Otras perspectivas han tenido lugar utilizando el tratamiento de TiCl_4 a bajas temperaturas (130°C) para lograr un recubrimiento de la capa compacta de TiO_2 con un dióxido de titanio no estequiométrico, TiO_x . En este enfoque también se pudieron pasivar eficazmente las trampas superficiales [51] y reducir la rugosidad [52] de la capa compacta TiO_2 tratada con TiCl_4 , lo que resulta interesante pues permite el uso de sustratos flexibles que no soportan tratamientos a altas temperaturas.[51][52] Asimismo, el tratamiento con TiCl_4 sobre la capa compacta de TiO_2 , con el respectivo calentamiento a temperaturas bajas (entre 150°C y 450°C), ha demostrado ser un método eficiente para controlar el posicionamiento energético del borde de la banda de conducción de la capa compacta TiO_2 tratada con TiCl_4 mediante la modulación de su no-estequiometría [47]. Por lo tanto, el tratamiento de TiCl_4 disminuye la tasa de recombinación y la resistencia de transferencia de carga en la interfaz TiO_2 /perovskita.

1.2.3 Uso de TiCl_4 en celdas solares de Sb_2S_3

En la tecnología fotovoltaica con calcogenuros en arquitectura mesoporosa, heredada de DSSCs, el tratamiento TiCl_4 ha sido ampliamente utilizado para obtener dispositivos altamente eficientes [29], [43], [44], [45]. Hasta la fecha, el dispositivo fotovoltaico Sb_2S_3 con la mejor eficiencia tiene una arquitectura mesoporosa y, entre otros mecanismos, aprovecha los beneficios del tratamiento TiCl_4 además de tener el récord de V_{oc} en celdas solares Sb_2S_3 , con un valor de 711 mV [12]. La otra arquitectura de celdas solares Sb_2S_3 que recientemente ha recibido mucha atención es la arquitectura planar debido a varias propiedades atractivas comentadas en la introducción. Hasta donde sabemos, el tratamiento con TiCl_4 no ha sido reportado en celdas solares de Sb_2S_3 con arquitectura planar.

1.3 Hipótesis

La capa de TiO_2 compacta tratada con TiCl_4 en el dispositivo fotovoltaico de Sb_2S_3 con arquitectura plana impactará la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ de manera benéfica, activando fenómenos similares a los reportados en arquitecturas mesoporosas y en celdas de perovskita.

1.4 Objetivo general

Estudiar sistemáticamente las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas electrónicas y químicas de la capa compacta de TiO_2 tratado con TiCl_4 y de la película de Sb_2S_3 depositada sobre este TiO_2 modificado. Así mismo, entender los mecanismos que determinan el impacto de esta nueva interfaz en el desempeño del dispositivo fotovoltaico de Sb_2S_3

1.5 Objetivos específicos

- Estudiar el impacto del tratamiento con TiCl_4 de la capa compacta de TiO_2 . Aplicar el tratamiento de TiCl_4 a la capa compacta de TiO_2 y caracterizarla óptica, estructural, morfológica, electrónica y vibracionalmente, así como al TiO_2 puro
- Entender los efectos que provoca el TiO_2 tratado con TiCl_4 en el Sb_2S_3 depositado sobre este óxido. Depositar películas de Sb_2S_3 sobre la capa compacta de TiO_2 con el tratamiento de TiCl_4 y el TiO_2 puro, y realizar la caracterización óptica, estructural, electrónica y vibracional
- Determinar el efecto de la interfaz modificada en el desempeño del dispositivo fotovoltaico de Sb_2S_3 con arquitectura plana Realizar la caracterización fotovoltaica del dispositivo: FTO/ TiO_2 / TiCl_4 / Sb_2S_3 /Spiro/Au y el estudio de trampas interfaciales en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4/\text{Sb}_2\text{S}_3$

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Celdas Solares

Una celda solar, también conocida como celda fotovoltaica, es un dispositivo eléctrico que genera energía eléctrica bajo la influencia de la iluminación. El fenómeno de la conversión de energía se produce a través del efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico (PV) se produce en la zona de interfaz creada por dos materiales con diferentes mecanismos de conducción. En una celda solar típica, el efecto fotovoltaico ocurre en una unión de semiconductores p-n. En la oscuridad, los portadores mayoritarios generados térmicamente que se difunden en ambas direcciones y desaparecen por la recombinación con los portadores mayoritarios en el otro lado, formando capas de carga espacial de los iones dopantes restantes: positivos en el semiconductor de tipo n y negativos en el de tipo p. Estas regiones están privadas de portadores de carga electrones o huecos, figura 2.1 (a). Los procesos conducen a la aparición de la diferencia de potencial electrostático entre los semiconductores unidos. En el semiconductor tipo n, el potencial electrostático positivo causa una disminución de la energía de electrones libres, lo que disminuye el nivel de Fermi; el aumento generado de forma análoga en la energía de los huecos en el semiconductor tipo p conduce a igualar ambos niveles de fermi, figura 1. (b). Los semiconductores de ambos lados de la región de unión son cargas neutras, y se les denomina cuasi-neutrales

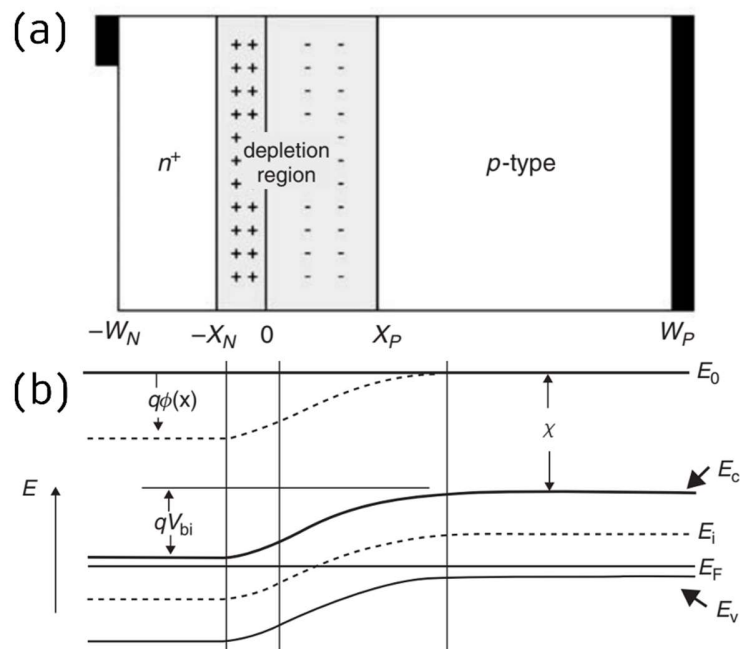


Figura 2.1. (a) Estructura de una unión p-n. Los portadores libres se han difundido a través de la unión en $x = 0$ dejando una región de carga espacial o de agotamiento prácticamente vacía de cualquier carga libre o móvil.

Las cargas fijas en la región de agotamiento son debidas a los donadores ionizados en el lado n y a donadores ionizados en el lado p . (b) Diagrama de bandas en la condición de equilibrio de una unión $p-n$. Tomada de Gray, [53].

2.1.1 Generalidades

Varios semiconductores se pueden utilizar en las celdas solares (CS); sin embargo, una opción común es el silicio (Si), que es un elemento no tóxico y abundante con una brecha de banda adecuada al espectro solar. Las celdas solares basadas en obleas de silicio constituyen la primera generación de dispositivos fotovoltaicos, que definitivamente dominan el mercado.

Las CS de segunda generación se basan en tecnología de película delgada que también ha involucrado semiconductores depositados por evaporación, con mejor eficiencia que las anteriores y un costo de producción mucho más económico, implicando que el costo por watt sea más bajo que con las celdas de primera generación. En las fotoceldas pertenecientes a la segunda generación, se utilizan los materiales semiconductores como las aleaciones de diselenuro-disulfuro de cobre de indio galio ($\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ o CIGS), telurio de cadmio (CdTe), arsenuro de galio (GaAs) o sulfuro de cobre, zinc y estaño ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o CZTS) en forma de películas delgadas o Si policristalino o amorfo. En la última década, las CS de segunda generación han hecho grandes progresos para lograr una alta eficiencia como las caracterizadas en Si (multicristalino, 23.3%), CdTe, y CIGS (23.4%) [54].

Las celdas solares a base de silicio, CIGS y CdTe son los materiales dominantes actualmente en los sistemas fotovoltaicos solares y representan la mayor parte de la producción total de energía solar; todas ellas han alcanzado eficiencias certificadas de conversión de la energía solar de más del 20% [55].

A pesar de la disminución del precio del Si, este material sigue costando más que los combustibles fósiles tradicionales en la producción de electricidad. Los dispositivos basados en Si de primera generación utilizan obleas de Si de alta calidad, con pocos defectos y alta cristalinidad con técnicas costosas y consumidoras de tiempo. La escasez de indio (In), galio (Ga) y telurio (Te) en la Tierra y la toxicidad del cadmio (Cd) han sido problemas graves para las celdas solares CIGS y CdTe. Las celdas solares CZTS presentan defectos asociados con el compuesto cuaternario CZTS que son complejos de entender y limitan las mejoras de eficiencia. La necesidad de materiales nuevos, estables y de bajo costo es clara. El reciente análisis de costos de las fuentes elementales en 2020 informa que el Ga es el más caro, aproximadamente 380 USD/kg y el In 208 USD/kg, mientras que el antimonio (Sb) y el selenio (Se) están por debajo de 50 USD/ kg [14].

Las CS de tercera generación son celdas solares cuyos procesos de fabricación son en su mayoría en solución, por lo que cuentan con un excelente potencial para la fotogeneración de electricidad a gran escala. Según Green [56], las celdas solares de tercera generación se definen como aquellas capaces de una alta eficiencia de conversión de energía mientras mantienen un bajo costo de producción. Su

aplicación con tecnologías de película delgada podría tener un enorme impacto económico, haciendo de la energía solar una de las opciones más accesibles y baratas para la producción de energía futura. Las tecnologías de película delgada tienen la ventaja de una brecha de banda ajustable, lo que las convierte en una mejor opción para la absorción de luz. Esta innovación se ve como una posible revolución en las tecnologías fotovoltaica ya que no sólo lograría un mejor rendimiento del dispositivo, sino que también reduciría los costos de fabricación y prolongaría la vida útil del dispositivo [55]. Como resultado, las celdas solares de tercera generación, como las DSSC, las PSC y las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSSC), están siendo ampliamente exploradas y se están desarrollando rápidamente de las celdas solares orgánicas (OSC). En la figura 2.2 se observa la evolución de las tecnologías fotovoltaicas y algunos de los materiales empleados para fabricar los dispositivos fotovoltaicos.

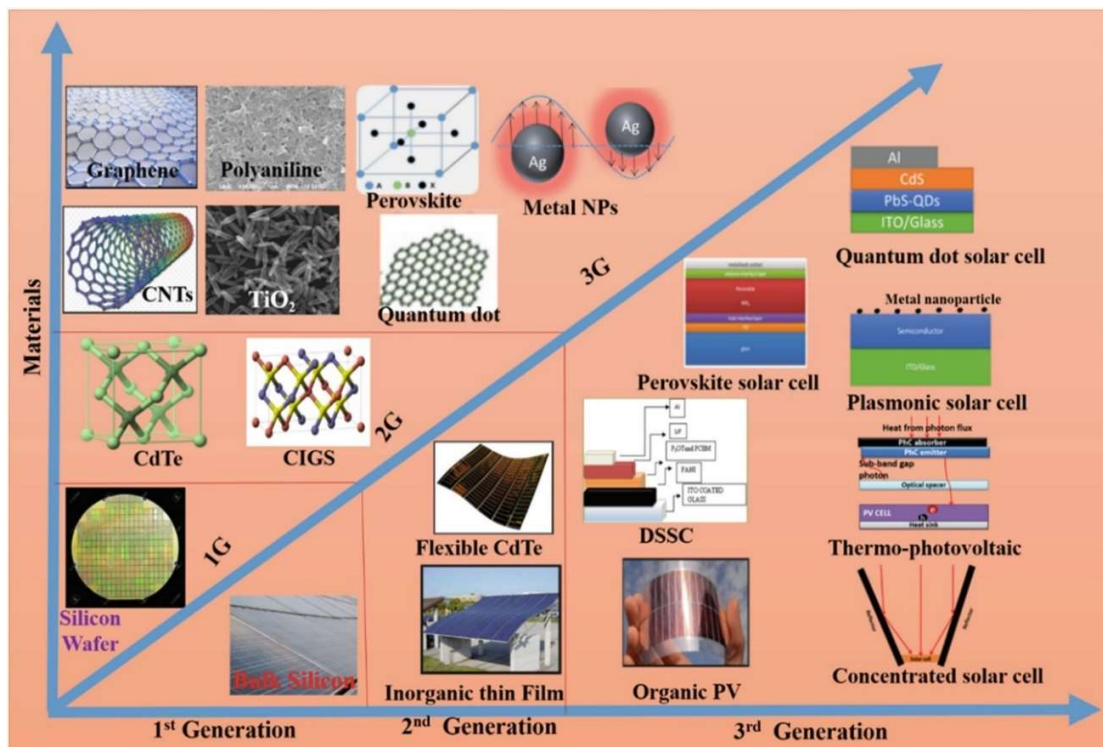


Figura 2.2. Desarrollo de la estructura y materiales de las celdas solares en las tres generaciones conocidas. Tomada de Rajbongshi [57].

Los dispositivos fotovoltaicos de tercera generación basados en la película delgada de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ podrían ofrecer mejores oportunidades y flexibilidad. Utilizan materiales absorbentes abundantes en la tierra, con baja toxicidad, con intervalo de brecha de banda ajustable (1.0–1.6 eV), estables a la exposición a la luz solar en condiciones ambientales [8], [10], [12], [15], [16], [17]. En particular, las celdas solares Sb_2Se_3 han emergido como una alternativa de película delgada no tóxica y rentable más allá de la segunda generación de CdTe y CIGS en la última década. Sb_2Se_3 tiene una brecha de banda de 1.1 eV, un alto coeficiente de absorción a la luz visible ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), buena movilidad de huecos

(< 15 cm²/Vs), con tiempos de vida < 67 ns, además de que es un compuesto binario simple con alta presión de vapor y bajo punto de fusión (550 °C) [8], [10], [13], [14], [15], [16].

2.1.2 Celdas solares de tercera generación

Las celdas solares de tercera generación son CSs procesables en solución con un excelente potencial para la generación de electricidad solar a gran escala. Cualquier material que sea de fácil procesamiento, barato y abundante puede ser usado, con la finalidad de producir celdas solares con buena eficiencia. Las CS de tercera generación usan materiales y arquitecturas novedosas e ingeniosas con la finalidad de resolver los problemas encontrados en las CS de generaciones anteriores. Consideramos tres familias de tecnologías de CS de tercera generación y discutimos sus principios operativos. Las CS de tercera generación consideradas son: DSSC, PSC, OSC y QDSSC.

DSSC

Las DSSC han atraído la atención comercial gracias a su semitransparencia, bajo costo de fabricación, sencillos procedimientos de manufactura y un rendimiento aceptable en condiciones de poca luz [58]. La producción de las DSSC es más fácil en comparación con la producción de celdas tradicionales [59]. Contienen un óxido tipo-n mesoestructurado (como el TiO₂) sensibilizado con un colorante complejo orgánico o metálico e infiltrado con un conductor de huecos orgánico tipo-p [60]. El colorante pasa a un estado excitado cuando se expone a la luz solar. En este estado, se oxida fácilmente inyectando un electrón a la banda de conducción de la película del óxido mesoporoso. Para completar el ciclo, los electrones fotogenerados se difunden al ánodo y luego se extraen por el circuito externo para llegar al cátodo, donde se regenera la especie oxidada del electrolito [61], ver figura 2.3. Para que un material sea considerado apto para aplicaciones fotovoltaicas, debe tener buenas propiedades de absorción de luz y transporte de portadores de carga (electrones o huecos). La tecnología de las DSSC separa la generación e inyección de cargas que se realiza en el colorante y en la interfaz entre el semiconductor y el colorante, respectivamente, del transporte de carga que se realiza en el bulto del semiconductor y electrolito. Para lograr una mayor eficiencia, se ha realizado investigación, incluyendo la aplicación de colorante de antocianina, capas compactas del óxido metálico y una capa de difusión de la luz en la capa fotoactiva de TiO₂ [62].

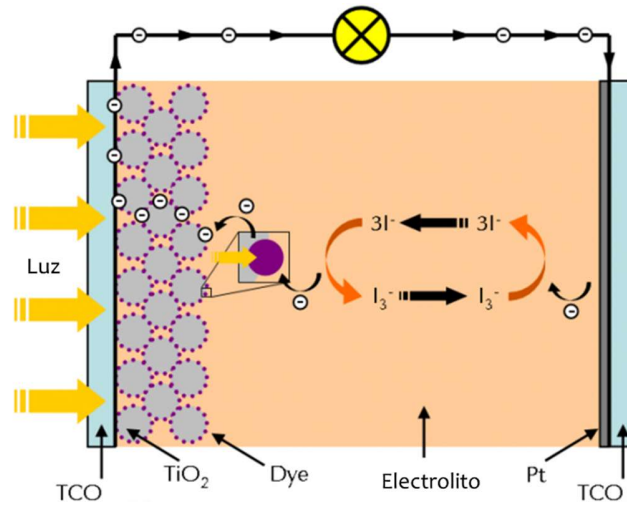


Figura 2.3. Representación y elementos de una celda sensibilizada con colorantes (DSSC).

PSC

Las PSCs híbridas basadas en haluros de metales y cationes orgánicos de abundancia terrestre tienen la fórmula de ABX_3 y poseen interesantes propiedades ópticas y electrónicas, como alta movilidad de carga y coeficiente de absorción, brecha de banda prohibida ajustable, gran longitud de difusión del portador de carga, baja energía de enlace de excitones, un gran ancho de banda para la absorción de luz, etc. Además, los procesos de manufactura tienen otras ventajas como, una materia prima de bajo costo, sustratos flexibles, síntesis que utiliza procesos sencillos como el spin coating, dip coating, doctor blade, serigrafía, o técnicas de evaporación de doble fuente [63]. A pesar de todos estos méritos, la pobre estabilidad del dispositivo, la toxicidad de algunos metales que utiliza, como el plomo, y el corto tiempo de vida útil crean obstáculos en el camino de la comercialización de las PSC.

La arquitectura de las celdas solares de perovskita pasó de ser una celda tipo DSSC, a una celda solar de película delgada de heterounión plana, donde las perovskitas de trihaluros organometálicos han reemplazado al colorante en las DSSC como absorbentes, obteniendo altas eficiencias en celdas solares de estado sólido. En este tipo de tecnologías fotovoltaicas, la arquitectura tradicional es similar a la de las celdas inorgánicas tipo p-i-n de estado sólido donde el semiconductor intrínseco equivaldría al material absorbente de radiación solar (la perovskita), el semiconductor tipo-p (HTM) es el encargado de transportar los huecos y puede ser de carácter orgánico o inorgánico y el semiconductor tipo-n (ETM) tiene como finalidad transportar los electrones fotogenerados y usualmente se emplea el TiO_2 y más recientemente el SnO_2 [64]. La arquitectura de las PSC crea una estructura de conversión de energía altamente eficiente ya que la generación de carga y el transporte de esta se hace en diferentes materiales, mírese la figura 2.4.

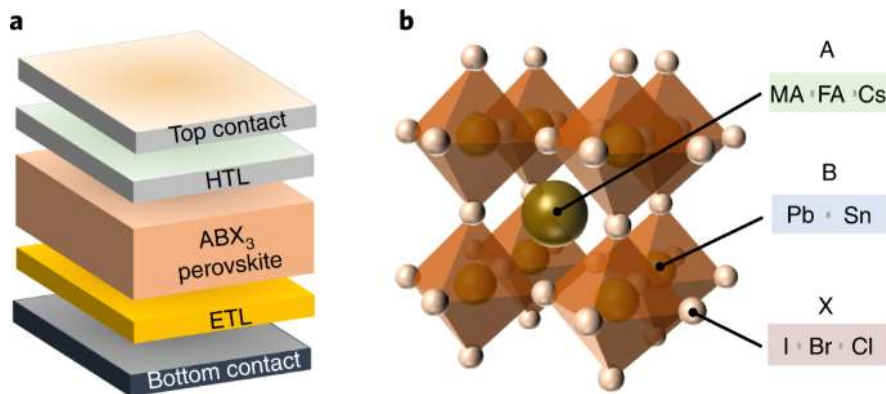


Figura 2.4. (a) Esquema que muestra capa a capa la estructura del dispositivo de una PSC típica. (b) Esquema de la estructura de la familia de semiconductores de perovskitas de haluros metálicos (fórmula química ABX_3) más comúnmente utilizada en las PSC's. Tomado de Zhou y colaboradores [63]

OSC

La tecnología fotovoltaica orgánica es de tercera generación y ha recibido atención significativa por propiedades como la capacidad de producir energía eléctrica barata, su flexibilidad mecánica y su bajo peso [65]. Los valores de la PCEs han visto un aumento significativo como resultado de los avances en nuevos materiales orgánicos tanto donadores como aceptores de electrones. Recientemente, las OSC de heterounión en bulto (BHJ) han alcanzado PCEs de más de 18% [66].

En un dispositivo fotovoltaico orgánico de BHJ estándar, un material donador de electrones (D) y uno aceptor de electrones (A) se mezclan para formar una red de interpenetración continua que sirve como capa fotoactiva, una ilustración de esta estructura se muestra en la figura 2.5 (b). En los semiconductores orgánicos, se pueden distinguir el orbital molecular de mayor energía ocupado (HOMO) y el orbital molecular de menor energía desocupado (LUMO) y la diferencia entre ellos es el equivalente a la brecha de energía prohibida de los materiales inorgánicos (E_g). La carga es transferida entre moléculas orgánicas, principalmente por un mecanismo de salto o *hopping*, y la conductividad es menor que en los semiconductores inorgánicos.

El coeficiente de absorción de los semiconductores orgánicos es mucho mayor que el de los inorgánicos [67], lo que permite obtener películas fotoactivas muy delgadas. El efecto PV, donde se genera un voltaje en la interfaz entre dos materiales debido a la absorción de luz, se puede dividir en varias etapas distintas en las OSC. Cuando la energía de los fotones de la luz incidente es igual o superior a la diferencia entre HOMO y LUMO, la energía luminosa puede ser absorbida. Uno de los electrones de enlace en el HOMO absorbe un fotón con una energía mayor o igual a la E_g del donador o del aceptor y es conducido al LUMO, dejando atrás un estado sin ocupar o hueco. La fuerte atracción electrostática entre los pares electrón-hueco fotogenerados y la baja constante dieléctrica de los semiconductores orgánicos conduce a la formación de estados enlazados conocidos como excitones. El excitón se difunde térmicamente a la interfaz de la heterounión (D/A), donde se disocia en

portadores de carga libre, lo que significa que el electrón puede ser transferido hacia el LUMO del aceptor. Al mismo tiempo, el hueco también viaja por su nivel energético, hasta el electrodo correspondiente. En el camino presentado de los portadores de carga, también puede tener lugar la recombinación de estos, que es un proceso perjudicial. En la figura 2.5 se puede (c) se puede apreciar el mecanismo de trabajo de las OSC. Además, los excitones fotogenerados tienen una corta longitud de difusión (DL) y tiempo de vida muy corto, lo que conduce a un aumento en la recombinación de carga en una capa activa gruesa, por lo que los espesores de la capa activa deben ser menores a 100 nm [68].

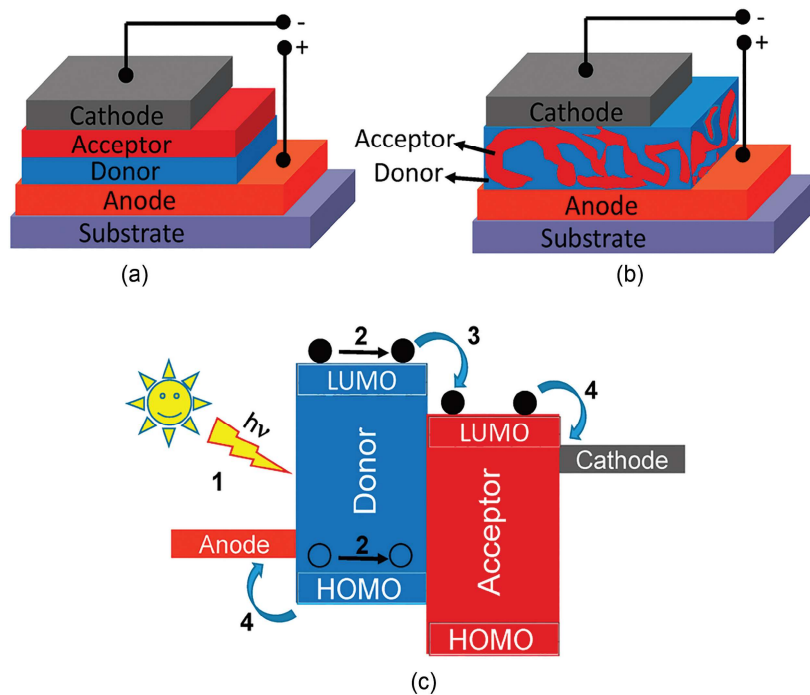


Figura 2.5. Estructura de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos: (a) heterounión de una bicapa, (b) heterounión en bulto con dos fases orgánicas íntimamente mezcladas e interconectadas por separado, (c) mecanismo de trabajo del dispositivo desde la absorción de la luz hasta la colección de carga. 1. Absorción de fotones y creación de excitones. 2. Difusión de excitones a la interfaz donador/aceptor (D/A). 3. Disociación de excitones a cargas libres en la interfaz D/A. 4. Extracción de los portadores de carga hacia los electrodos.

QDSSC

Un punto cuántico (QD) es una nanopartícula semiconductor con un diámetro de unos pocos nanómetros, típicamente de 2 a 10 nm [69], que presenta características eléctricas y ópticas distintas de las de partículas más grandes o el material en bulto. Al variar su tamaño, las brechas de banda de los QD pueden ser modulables en una amplia gama de niveles de energía, mientras que la brecha de banda en los materiales en bulto se determina por los elementos que los constituyen. Debido a esta

característica, los QD son atractivos para celdas solares multi-unión, que utilizan una variedad de materiales para aumentar la eficiencia al coleccionar varias regiones del espectro solar.

La arquitectura básica de las celdas solares de puntos cuánticos es la misma que las sensibilizadas por colorantes; pero los colorantes sensibilizadores de estos dispositivos se reemplazan por nanopartículas semiconductoras, puntos cuánticos. Los fotones incidentes de energía superior a la brecha de banda prohibida de los puntos cuánticos son absorbidos por eso. Los excitones creados de esta manera se disocian en electrones transferidos al ETM y los huecos al HTM. En las QDSSC, el ETM es un semiconductor nanoestructurado de banda ancha, que ofrece una gran superficie, necesaria para adsorber una cantidad suficiente de puntos cuánticos [70]. Los QDs adsorbidos en la superficie del óxido semiconductor deben ser capaces de inyectar electrones en su banda de conducción. Después de la inyección del electrón en la banda de conducción del ETM, que es típicamente el TiO_2 nanoestructurado, se restaura el estado original de QD por el sistema redox del electrolito. Los electrones inyectados migran a través del TiO_2 y luego a través de la carga externa hacia el contraelectrodo, donde se regenera el electrolito que contiene el sistema redox.

Para una transferencia de carga eficiente, el borde inferior de la banda de conducción de los QD debe ser por lo menos 0.25eV más alta que la parte baja de la banda de conducción del TiO_2 , y el borde superior de la banda de valencia de los QD debería ser menor que el nivel de redox del electrolito. La figura 2.6 muestra la estructura esquemática y el principio de funcionamiento de las QDSSC. El transporte de los portadores de carga en la dirección deseada se acompaña de los procesos de recombinación y relajación, que obstaculizan el rendimiento general de la fotocelda. Las pérdidas por recombinación ocurren entre los electrones de la banda de conducción de los QD o de las nanopartículas de TiO_2 y los huecos presentes en la banda de valencia de los QD o en el electrolito.

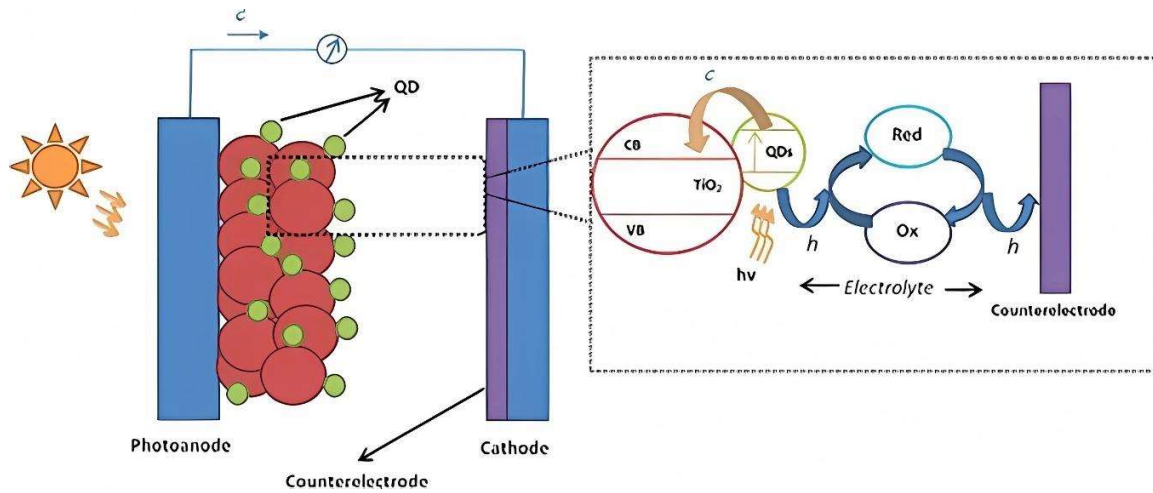


Figura 2.6. Ilustración esquemática de la estructura de una QDSSC e ilustración esquemática de proceso de la transferencia de carga fotoinducida debido a la absorción de la luz.

Sb₂S₃ CS

Los calcogenuros de antimonio, como materiales absorbentes de luz ecológicos, no tóxicos y abundantes en la corteza terrestre, con estabilidad a largo plazo para aplicaciones fotovoltaicas de película delgada, han demostrado recientemente ser candidatos emergentes como absorbentes de celdas solares. Además, el Sb₂S₃ tiene muchas otras ventajas, incluidas una brecha de banda prohibida adecuada para la absorción de la luz solar (1.7-1.8 eV), alto coeficiente de absorción ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en longitudes de onda del espectro visibles) y un compuesto binario con puntos de fusión bajo (550 °C) [71]. Por estas propiedades sobresalientes y heredadas de la estructura de dispositivo de celdas solares predecesoras como el CdTe o como las CIGS, las celdas solares de calcogenuros de antimonio han atraído una amplia atención y han mostrado un enorme potencial en el campo fotovoltaico de película delgada.

En general, las celdas solares de calcogenuros de antimonio se pueden categorizar en dos tipos, mesoporosas sensibilizadas y planas. Las celdas solares sensibilizadas de Sb₂S₃ evolucionaron de las DSSC de estado sólido [72]. Como se muestra en la figura 2.7 (a), una capa compacta de TiO₂ se deposita primero en un sustrato compuesto por un óxido conductor transparente como el óxido de estaño dopado con flúor o con indio (FTO o ITO, respectivamente). Como ETM, una gruesa capa mesoporosa de TiO₂ es luego depositada sobre la película compacta de TiO₂. Esta mesoporosidad es benéfica para la extracción de electrones, ya que está orientada a compensar la corta longitud de difusión de portadores minoritarios (electrones) en el absorbente Sb₂S₃. Una vez que la capa absorbente de Sb₂S₃ se ha infiltrado en los poros del TiO₂, la capa absorbente de Sb₂S₃ es cubierta con la capa del HTM. El espesor de la película HTM influye en gran medida en el transporte y extracción eficientes de los transportadores fotogenerados.[20]. Finalmente, el contacto metálico (por ejemplo, Au o Ag) se deposita por evaporación sobre el HTM.

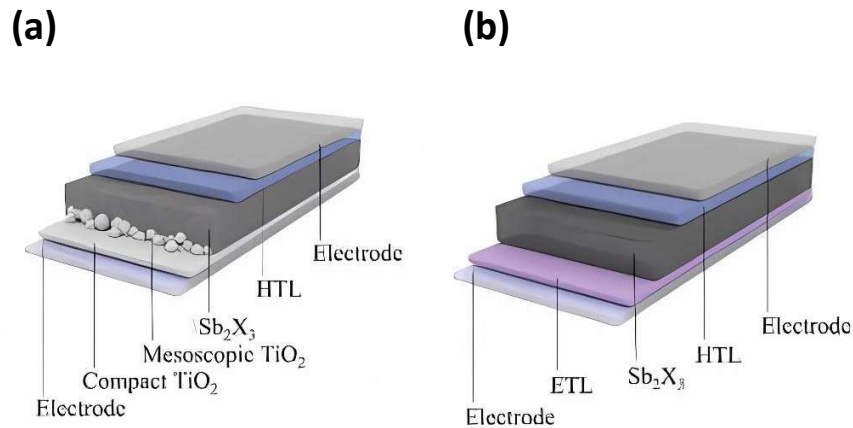


Figura 2.7. Configuración de las celdas solares de Sb_2S_3 , (a) ilustración de una celda solar de Sb_2S_3 del tipo mesoporosa-sensibilizada, (b) estructura plana de una celda solar de Sb_2S_3 . Tomado de Dong y colaboradores [73].

Los dispositivos sensibilizados tienden a tener un V_{OC} más bajo en comparación con los de tipo planar. Esto debe atribuirse a los complejos defectos de interfaz y recombinación de carga que ocurren en las interfaces del TiO_2 mesoporoso/ Sb_2S_3 [74]. Para resolver este problema, las celdas solares planas de Sb_2S_3 eliminan la capa mesoporosa, construyendo una estructura de dispositivo más simple con una recombinación de carga reducida. En las celdas solares planas de Sb_2S_3 (Figura 2.7), la estructura del dispositivo está compuesta de electrodos metálicos (es decir, Au, Ag, Al, etc.), óxido conductor transparente (e.g., FTO e ITO), ETL (ej. CdS, TiO_2 , ZnO, SnO_2 , etc.), HTL (ej., Spiro-MeOTAD, P3HT, NiOx, etc.) y la capa absorbidora Sb_2S_3 .

2.1.3 Arquitectura de celdas solares de tercera generación

Como ya se mencionó, la estructura básica de las celdas solares de Sb_2S_3 o de perovskita consisten del electrodo frontal transparente (TCO), el ETM ya sea de arquitectura plana o mesoestructurado, la capa activa (Sb_2S_3 o perovskitas), el HTM, y el contacto metálico posterior. Estas capas se depositan en un sustrato de vidrio recubierto de ITO o FTO. La figura 2.8 muestra las diferentes arquitecturas que emplean las PSC's y las CS de Sb_2S_3 . Cabe mencionar que, en algunas celdas invertidas, las posiciones del HTM y el ETM están intercambiadas, figura 2.8 (c). El desempeño de la CS's que adoptan estas arquitecturas depende de la eficiencia del material absorbedor, la eficiencia en la separación de cargas en las interfaces del material absorbedor con las otras capas y la eficiencia de transporte en las capas ETM y HTM de la celda solar.

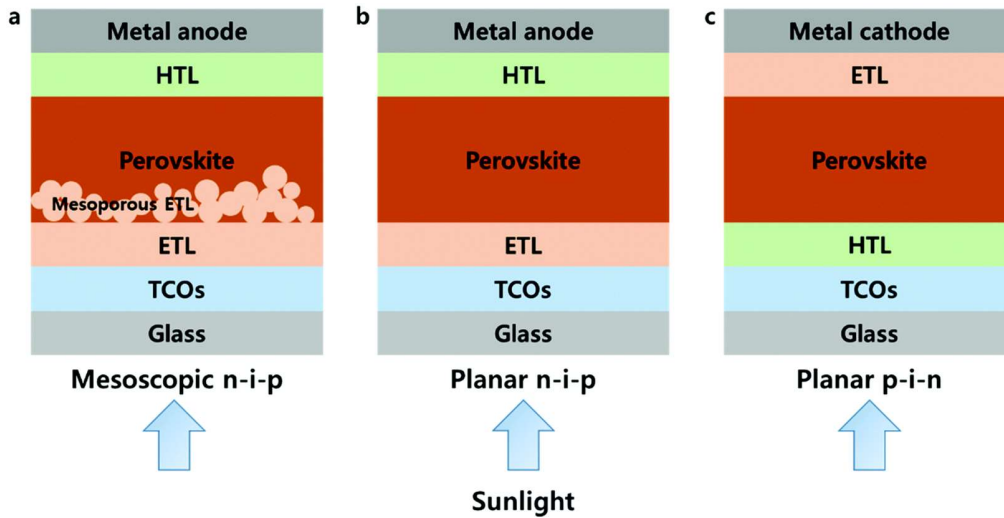


Figura 2.8. Las tres estructuras típicas de las PSC y Sb₂S₃. La bicapa del material compacto y mesoporoso constituye el ETM de la estructura mesoscópica n-i-p (a), los ETM y HTM compactos utilizados en arquitecturas plana n-i-p (b) y en arquitectura plana p-i-n (c). Tomada de Seo y colaboradores [75].

En el caso del Sb₂S₃, como es un semiconductor con transición electrónica directa permitida, la excitación de un electrón de la VB hacia la CB es vertical e intensa. Después de la generación de un par electrón-hueco, el par debe disociarse en un electrón y hueco libres y transportarse a los contactos de la celda solar. Para este trabajo, los contactos son el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el oro (Au) o plata (Ag).

La figura 2.9 muestra un diagrama de nivel de energía de una celda solar de Sb₂S₃ con TiO₂ y spiro como ETM y HTM, respectivamente. El diagrama ilustra cómo un portador de carga fotogenerado (hueco o electrón) se transporta en la CS. Para los electrodos FTO y Au, se muestra la posición del nivel de Fermi (E_f) respecto al nivel de vacío. Los máximos de la VB y el mínimo de la CB de las capas del Sb₂S₃ y TiO₂ se muestran con respecto al nivel de vacío, así como el HOMO y el LUMO del Spiro. En general, es energéticamente favorable para un electrón viajar a un nivel de energía más negativo, mientras que un hueco prefiere viajar hacia un nivel de energía más positivo. La situación ideal es tener HTM y ETM que acepten sus respectivos portadores de carga pero que también bloqueen el portador opuesto. En la figura 2.9 se aprecia que los electrones fotogenerados en el Sb₂S₃ pueden transportarse a la capa de TiO₂, mientras que los huecos son bloqueados ya que la posición energética de la VB del TiO₂ es más negativa que la del Sb₂S₃. De manera similar, es sencillo para el hueco fotogenerado en el calcogenuro llegar al HOMO del Spiro, y al mismo tiempo es desfavorable energéticamente para un electrón transportarse al LUMO del Spiro.

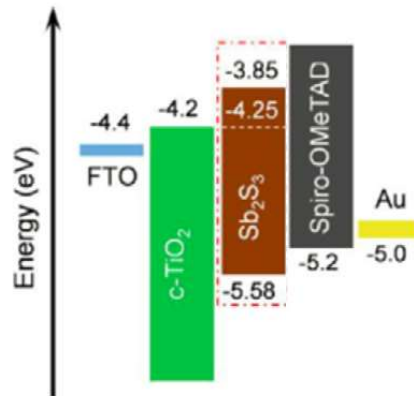


Figura 2.9. Diagrama de energías indicando el transporte de los portadores de carga en una celda solar de Sb_2S_3 con TiO_2 y Spiro como ETM y HTM respectivamente.

Otro factor que debe considerarse en las CS comentadas es el espesor del dispositivo en relación con la longitud de difusión de los portadores de carga. Tras la generación de un par electrón-hueco, estadísticamente estos portadores sólo pueden difundirse una distancia limitada antes de recombinarse. En la arquitectura plana, es común que se requieran longitudes de difusión, y/o profundidades de penetración de fotones (definida como el inverso del coeficiente de absorción), mayores que la del espesor del absorbedor [76]. Esto es porque si hay suficiente material activo para absorber la luz, el arreglo no es importante. Dos películas delgadas separadas pueden absorber tanto como una sola capa dos veces más gruesa. La colección es eficiente porque la longitud de difusión de los portadores es mayor que la distancia entre los materiales transportadores. El arreglo de la Figura 2.10 (b) cumple estas condiciones y permite materiales absorbedores con longitudes de difusión arbitrariamente pequeñas. Este principio se realiza con éxito en las DSSC.

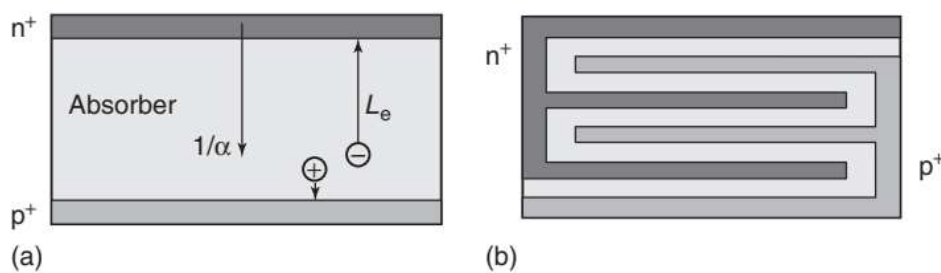


Figura 2.10. (a) En un arreglo planar de un absorbedor entre los transportadores de electrones y huecos, las longitudes de difusión L_e , h deben ser mayores que el espesor del absorbedor y el espesor debe ser mayor que la profundidad de penetración $1/\alpha$ de los fotones. (b) Muchas capas absorbedoras en una estructura “meándrica” combina la buena absorción con una distancia pequeña entre los materiales transportadores. Tomada de Wurfel [76]

En algunas PSC la longitud de difusión de ambos portadores es superior a 1 μm , en estos casos el espesor de la película de perovskita puede no ser un factor decisivo pues es más sencillo fabricar películas gruesas para evitar la aparición de puntos de discontinuidad en la película de perovskita denominados “*pinholes*”. El aumento del espesor también puede aumentar la resistencia en serie (R_s) de la PSC y se debe encontrar un equilibrio entre la maximización de la absorción de la luz y la disminución de R_s . En las CS de Sb_2S_3 , su longitud de difusión es menor por la estructura intrínseca uno dimensional (1-D) altamente anisotrópica (se discutirá más adelante), y presenta valores entre 30-300 nm [3]. Cuando el espesor de la capa de Sb_2S_3 excede la longitud de difusión, el desempeño de la colección de huecos disminuye lo que a su vez debilita la fotocorriente y reduce la densidad de corriente de corto circuito. Debido a esto, es importante optimizar el espesor de la capa de Sb_2S_3 ya que una película absorbidora muy delgada también repercutirá negativamente en la fotocorriente y otros parámetros fotovoltaicos. Por otro lado, en los dispositivos planos el transporte de carga puede ser mejorado de manera importante al obtener películas orientadas favorablemente en direcciones $[hkl]$, a través de la orientación de los sustratos o la temperatura de deposición.

2.1.4 Funcionamiento de celdas solares de tercera generación

Durante décadas, la celda solar de silicio ha sido el arquetipo de los dispositivos fotovoltaicos. Su funcionamiento se basa en una unión $p-n$ que genera un campo eléctrico que separa electrones y huecos fotogenerados, ver figura 2.11. Esta idea fue ampliada por el trabajo pionero de Wurfel, quien señaló que una celda solar no necesariamente tiene que contener una unión $p-n$ [76]. En su lugar, introdujo un modelo generalizado de celdas solares que describe a estos dispositivos fotovoltaicos como un motor termodinámico donde una capa de absorbidora es ensandwichada entre dos capas de contactos selectivos, que permiten que sólo electrones pasen para un lado o sólo huecos al otro. En este esquema (véase la figura 2.11), no se necesitan capas dopadas ni un voltaje generado por una zona de agotamiento. El voltaje a circuito abierto se da por la separación entre los niveles de energía cuasi-Fermi de los electrones y los huecos E_F^{left} y E_F^{right} , respectivamente, como se ve en la figura 2.11.

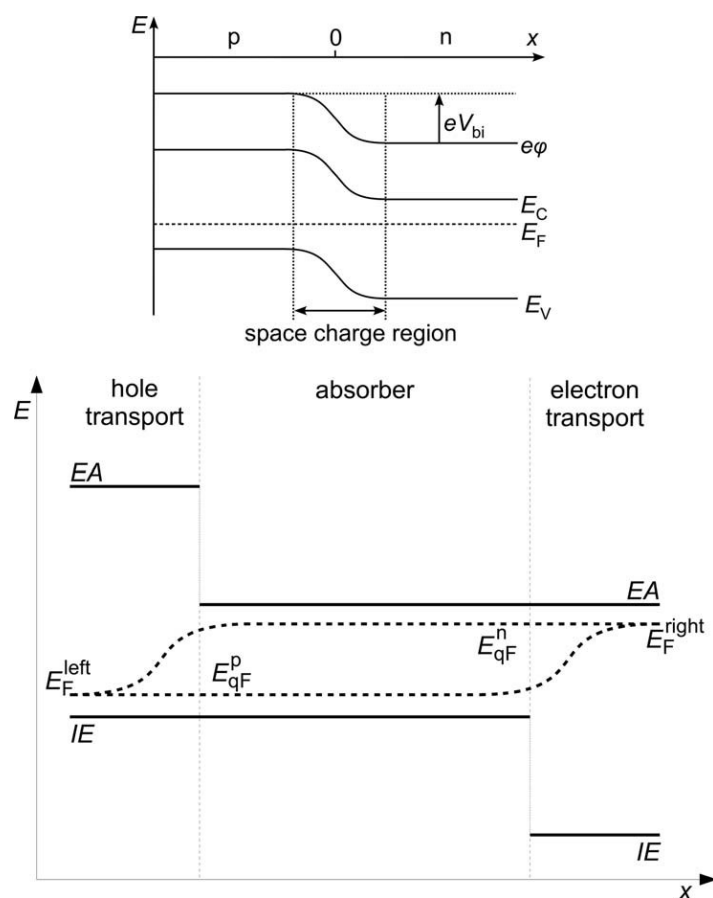


Figura 2.11. Arriba: Esquema clásico de una celda solar basado en la homounión $p-n$. Abajo: Un material transportador de huecos tipo-p en la izquierda permite a los huecos fluir hacia la izquierda, bloqueando los electrones. Un material transportador de electrones tipo-n en la derecha permite a los electrones fotogenerados en el absorbedor, fluir hacia la derecha mientras que bloquea los huecos. Tomada de Würfel [76].

La figura 2.11 muestra esquemáticamente la secuencia de las capas y el diagrama de energía. La capa activa se embebe entre una capa transportadora de electrones con dopaje tipo-n y una capa transportadora de huecos con dopaje tipo-p. Los niveles de energía del ETM y la HTM se eligen de tal manera que la CB o el LUMO (en caso de ser materiales inorgánicos u orgánicos, respectivamente) del sistema absorbedor continúen sin una barrera energética hacia la capa de transporte. Para los huecos, la VB u HOMO se dispone de manera consecuente. Debido a la significativamente gran brecha de banda prohibida de los ETM y HTM, la barrera para los portadores “equivocados” es bastante alta, de modo que la imagen idealizada del modelo Würfel que asume “membranas” selectivas que son transparentes solo para un tipo de portador de carga se cumple bastante bien. Los niveles de Fermi en los materiales dopados con conductividad selectiva están anclados. En condiciones de equilibrio en oscuridad con los niveles de Fermi constantes a través de todo el dispositivo, se induce una caída de potencial sobre la capa intrínseca con un gradiente de densidad de carga hacia las capas transportadoras mejorando la conductividad [76]. Debido a esta estructura, la

absorción de luz, la generación de carga y el transporte de la misma, se hacen en capas diferentes y por ello cada capa debe cumplir solo ese rol, por lo que es factible usar diferentes materiales con propiedades específicas. Por ejemplo, los materiales absorbedores deben tener buen coeficiente de absorción y un valor de constante dieléctrica adecuada para que la energía de los excitones sea pequeña. Los materiales transportadores de carga deben tener alta conductividad específica para evitar pérdidas eléctricas.

2.1.5 Parámetros fotovoltaicos

Los principales parámetros que se utilizan para caracterizar el rendimiento de las celdas solares son la potencia máxima (P_{max}), la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), y el factor de llenado (FF). Estos parámetros se determinan a partir de la curva J - V iluminada. La eficiencia de conversión de potencia (PCE) se puede determinar a partir de estos parámetros. Para una medición fiable de los parámetros fotovoltaicos, es vital realizar las mediciones en condiciones de pruebas estándar (STC). Esto significa que la irradiancia total de la celda solar debe ser igual a 1000 W/m^2 . Además, el espectro debería corresponder al espectro AM1.5. Adicionalmente, la temperatura de la celda solar debe mantenerse constante a 25°C .

La corriente de cortocircuito, I_{sc} , es la corriente que fluye a través del circuito externo cuando los electrodos de la celda solar están en corto circuito. La I_{sc} de una celda solar depende del flujo incidente de fotones en la celda, que se determina por el espectro de la luz incidente. Para las mediciones estándar de celdas solares, el espectro está estandarizado al espectro AM1.5. La I_{sc} depende de la superficie de la celda solar. Con el fin de eliminar la dependencia del área de la celda solar en la I_{sc} , a menudo la densidad de corriente de cortocircuito, J_{sc} , se utiliza para describir la corriente máxima entregada por una celda solar. La corriente máxima que la celda solar puede proporcionar depende fuertemente de las propiedades ópticas de la celda, como la absorción en la capa absorbidora y la reflexión de la luz por las diferentes capas.

El voltaje de circuito abierto es el voltaje que se obtiene cuando no fluye corriente por el circuito externo. Es el voltaje máximo que puede proporcionar una celda solar. El V_{oc} corresponde al voltaje de polarización directo, en la que la densidad de corriente en oscuridad compensa la densidad de corriente fotovoltaica. El V_{oc} depende de la densidad de corriente fotogenerada como se aprecia en la ecuación (2.1):

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} \right) \quad (2.1)$$

La ecuación (1.1) muestra que el V_{oc} depende de la densidad de corriente de saturación (J_0) de la celda solar y de la corriente fotogenerada (J_{ph}). Si bien J_{ph} en condiciones normales tiene una pequeña variación, el efecto clave es la corriente de saturación, ya que esta puede variar por órdenes de

magnitud. La J_0 depende de la recombinación en la celda solar, por lo tanto, el V_{oc} es una medida de la recombinación en el dispositivo.

El punto de máxima potencia se define como el producto del voltaje y la densidad de corriente en el punto de máxima potencia (J_{mpp} y V_{mpp} , respectivamente), este punto específico es tal que el valor del producto toma el valor e máximo en toda la curva J - V . El factor de llenado es el cociente entre la potencia máxima ($P_{max} = J_{mpp}V_{mpp}$) generada por una celda solar y el producto de J_{sc} con V_{oc} , ecuación 2.2. Este parámetro da información de la “cuadratura” de la curva J - V al comparar el área generada por el rectángulo contenido por los valores de J_{mp} y V_{mp} respecto al área del rectángulo de lados J_{sc} y V_{oc} .

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (2.2)$$

La eficiencia de conversión de energía se calcula como la relación entre la potencia máxima generada por la celda solar y la potencia incidente. Como se mencionó anteriormente, las celdas solares se miden bajo la STC, donde la luz incidente es descrita por el espectro AM1.5 y tiene una irradiación de $I_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$, la ecuación 2.3 presenta mejor este concepto:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{mp}V_{mp}}{I_{in}A} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{I_{in}A} \quad (2.3)$$

En la ecuación anterior A es el área efectiva de trabajo de la celda solar.

2.1.6 Circuito equivalente

La curva J - V de una celda solar bajo iluminación que se comporta como un diodo ideal está dada por la ecuación (2.4):

$$J(V) = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (2.4)$$

Este comportamiento puede describirse por un circuito equivalente simple, ilustrado en la figura 2.12 (a), en el que un diodo y una fuente de corriente están conectados en paralelo. El primer término de la ecuación (2.4) describe la corriente en oscuridad de un diodo mientras que el segundo término describe la densidad de corriente fotogenerada.

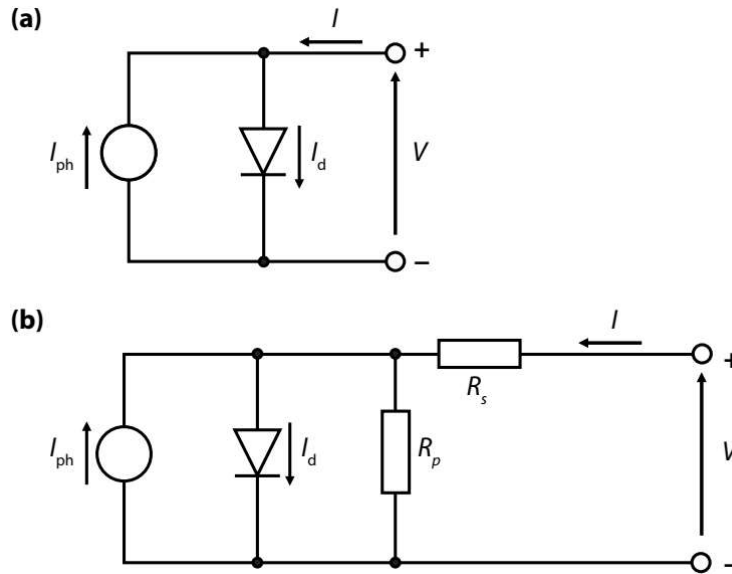


Figura 2.12. Circuito equivalente de una celda solar (a) ideal y (b) real con las resistencias parasíticas. Ambas están formadas por un diodo y un generador de corriente. I es la corriente total que circula por el dispositivo, I_d representa la corriente dependiente del voltaje que se pierde por recombinación, I_{ph} es la corriente generada por luz, R_s es la resistencia en serie y R_p es la resistencia por deriva.

En la práctica, el FF está influenciado por una resistencia en serie (R_s), y una resistencia de deriva (R_p). La influencia de estos parámetros en la curva J - V de la celda solar se puede estudiar utilizando el circuito equivalente presentado en la figura 2.12 (b). La ecuación de la curva J - V de un diodo con la resistencia en serie y la resistividad de deriva se da por:

$$J(V) = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - AJR_s)}{nk_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - AJR_s}{R_p} - J_{ph} \quad (2.5)$$

Donde A es el área de la celda solar y n es el factor de idealidad. n es una medida de la calidad de la unión (o heterounión) y el tipo de recombinación en la celda solar. Para una unión ideal, donde la recombinación es a través de los portadores minoritarios en la región cuasi-neutral, n toma el valor de 1. Sin embargo, cuando otros mecanismos de recombinación ocurren, n puede tomar el valor de 2. Los efectos de R_s y R_p en las curvas J - V se ilustra en la figura 2.13:

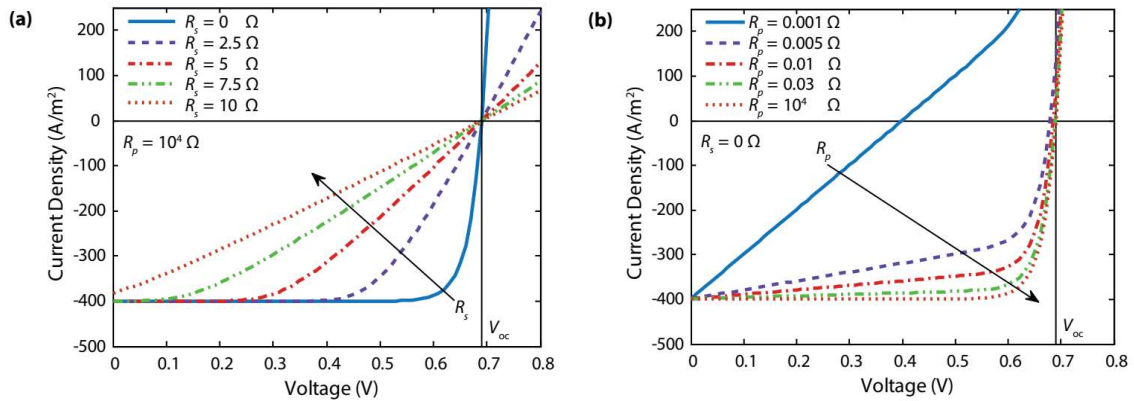


Figura 2.13. Efectos de (a) la resistencia en serie y (b) la resistencia de deriva en la curva J - V de una celda solar.

2.2 Propiedades de los materiales absorbedores de las celdas solares: Sb_2S_3

2.2.1 Propiedades estructurales

El Sb_2S_3 cristaliza en una estructura ortorrómbica con constantes de red $a = 11.3107 \text{ \AA}$, $b = 3.8363 \text{ \AA}$, y $c = 11.2285 \text{ \AA}$, la cual puede ser asignada al grupo de espacio Pnm 62 [3], la figura 2.14 (a) exhibe la celda primitiva del Sb_2S_3 . La estructura del Sb_2S_3 se compone de cintas o “ribbons” infinitas de $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ a lo largo de la orientación [001] que se unen para formar hojas de zigzag perpendiculares a un plano (100). En el cristal de Sb_2S_3 , la estructura fundamental está compuesta de dos pirámides trigonales SbS_3 y dos pirámides cuadradas SbS_5 (figura 2.14 (b)), que tienen longitudes de enlace ligeramente diferentes debido a las distintas condiciones de coordinación. Las unidades $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ se unen mediante un enlace de van der Waals (vdW) débil en la dirección [010],[100], mientras que un fuerte enlace covalente Sb-S mantiene las unidades juntas en la dirección [001], formando así cadenas infinitas de nanolistones o nanoribbons 1D. Los enlaces intra-cintas Sb-S son covalentes, mientras que los enlaces inter-cintas Sb-S son de naturaleza vdW. Cada unidad ortorrómbica contiene 20 átomos, cuyas coordenadas se pueden generar aplicando las operaciones de simetría del grupo cristalógrafo, a un conjunto de cinco coordenadas atómicas. Basándose en el entorno de coordinación, la celda unidad del Sb_2S_3 consta de dos tipos de átomos de Sb (Sb_1 y Sb_2) y tres tipos de S (S_1 , S_2 , y S_3) con simetría no equivalente [77].

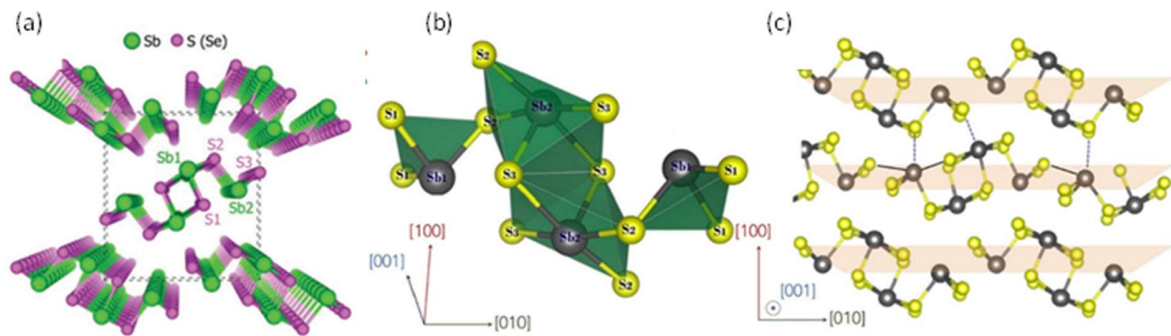


Figura 2.14. a) Esquema de la estructura de nanocintas cuasi 1D (Q-1D) de Sb_2S_3 , mostrando la unidad básica (Sb_4S_6) en el centro. b) Estructura básica, que muestra dos unidades triangulares SbS_3 y dos unidades piramidales cuadradas SbS_5 . c) Estructura cristalina Sb_2S_3 proyectada en el plano (001). Las esferas grises y amarillas representan los átomos Sb y S, respectivamente. Las líneas sólidas representan la unión entre cintas separadas en el mismo plano (100) y líneas punteadas representa cintas separadas entre hojas. Tomado de Kondrotas y colaboradores [3].

Por la estructura anisotrópica especial, el rendimiento de las celdas solares de Sb_2S_3 depende de las orientaciones preferenciales del absorbedor. Así, el proceso de síntesis es un gran reto para obtener orientaciones deseadas y favorables. Las figuras 2.15 (a)–(c) revelan tres orientaciones diferentes $[hk0]$, $[001]$ y $[hk1]$, respectivamente. Como informó el grupo de Deng y colaboradores [78], la orientación $[hk0]$ no es preferible para la celda solar debido al salto inter-cadena y la recombinación interfacial. El crecimiento en la orientación $[hk1]$ mostrado en la Figura 2.15 (c), lo obtuvo Deng y colaboradores mediante el crecimiento cuasiepitaxial. El crecimiento en la orientación preferencial $[hk1]$, mostrado en la figura 2.15 (c) mejoró la J_{sc} en un 16% [78]. Los granos y cuboides orientados en las direcciones $[hk1]$ proporcionan una mejor movilidad de transporte desde el absorbedor hacia los electrodos delanteros y trasero. El transporte de carga a lo largo de las cintas es más eficiente que el salto de carga entre las cintas. Las estructuras de nanocintas Q-1D, aunque presentan dificultades debido al transporte de carga anisotrópica, ofrecen oportunidades significativas si la orientación se puede controlar con las cintas orientadas perpendicularmente al sustrato.

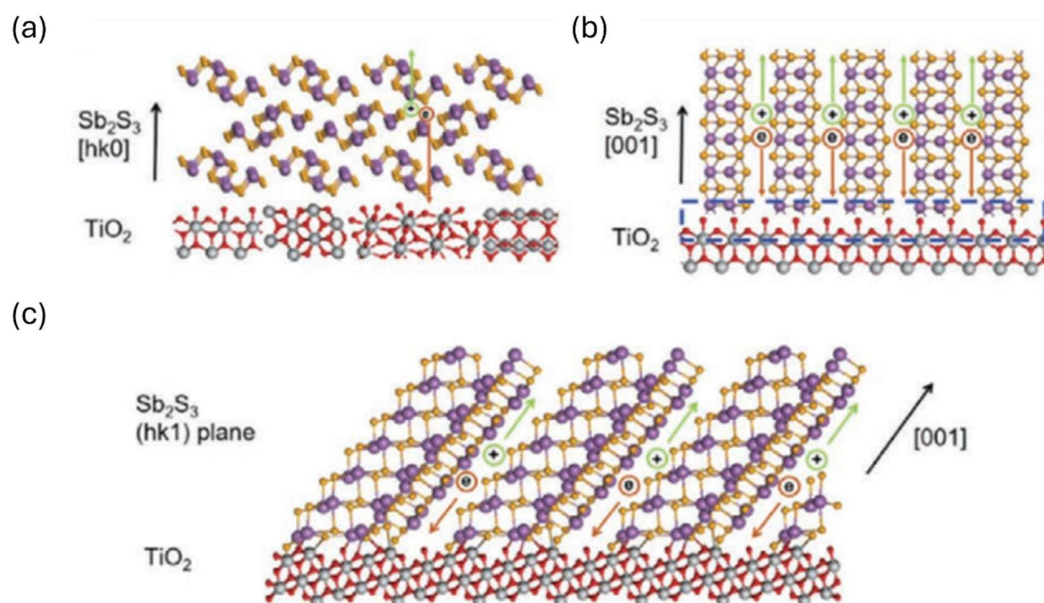


Figura 2.15. a) Cintas de Sb_2S_3 con orientación $[\text{hk}0]$ que se encuentran en un sustrato de nanopartículas de TiO_2 y los foto-portadores de carga se trasladan mediante “hopping” entre cadenas, b) cintas de Sb_2S_3 con orientación $[001]$ directamente sobre TiO_2 cristalino, con redes cristalinas incompatibles. d) cintas de Sb_2S_3 con orientación $[\text{hk}1]$ que se enlazan químicamente con la superficie cristalina $[101]$ del TiO_2 . Tomado de Deng y colaboradores [78].

2.2.2 Propiedades optoelectrónicas

En el compuesto Sb_2S_3 está bien establecido que el borde superior de la banda de valencia comprende los estados electrónicos de enlace Sb-5p , Sb-5s y S-3p , el último tiene una contribución predominante [3]. La banda de conducción está compuesta principalmente de los estados electrónicos de antienlace de orbitales Sb-5p y S-3p , mientras que la brecha de banda prohibida, uno de los parámetros clave de las celdas solares, no ha sido aceptada unívocamente. El valor calculado de E_g se encuentra en el rango de 1.2–1.76 eV [79], mientras que el E_g determinado experimentalmente varía entre 1.5–2.2 eV en función de los métodos y condiciones de síntesis. Las discrepancias podrían derivarse de la presencia de un par de electrones solitarios del Sb , que tiene un efecto no despreciable en la brecha de banda y en las propiedades del compuesto. Las transiciones indirectas fueron medidas en espectros de absorción de cristales individuales de Sb_2S_3 a bajas temperaturas por Fujita y colaboradores [80]. El umbral de absorción medido fue independiente de la muestra, lo que indica que el E_g de Sb_2S_3 es de 1.75 eV a 2 K. Los autores también calcularon la estructura de bandas, en la que los valores de transición tanto indirecta como directa coincidían bien con sus observaciones experimentales. El máximo de la banda de valencia fue calculado en el punto Γ de la zona de Brilloune y el mínimo de la banda de conducción en el punto X como se muestra en la figura 2.16 (a). El E_g directo más pequeño fue alrededor del punto X con un valor de 1.84 eV y un valor indirecto de 1.76 eV.

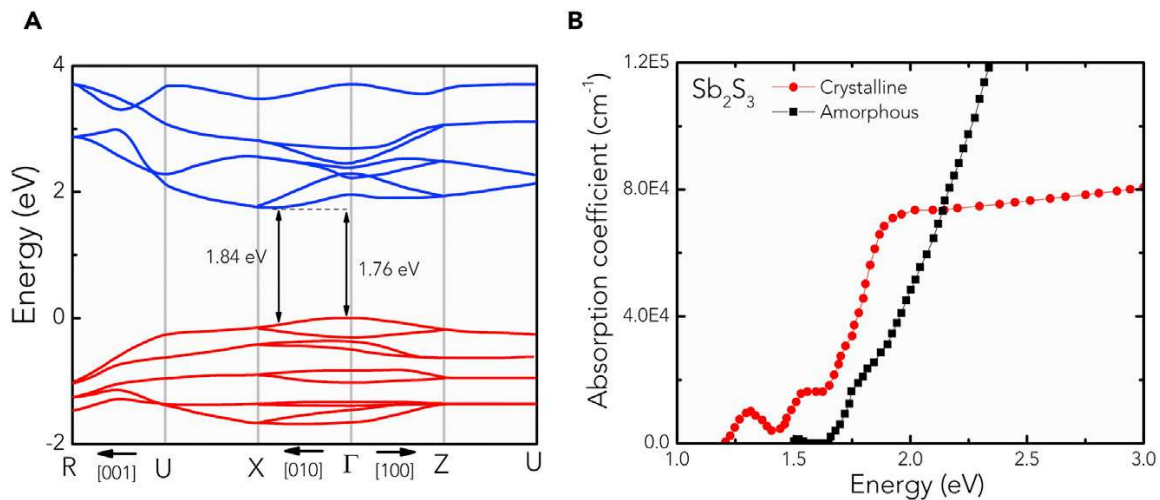


Figura 2.16. (a) La estructura de bandas del Sb₂S₃ calculada utilizando el método pseudopotencial. (b) Coeficiente de absorción de las fases amorfas y cristalinas del Sb₂S₃ depositadas por la técnica de sputtering, tomado de Kondrotas y colaboradores [3].

La naturaleza anisotrópica de la estructura cristalina del Sb₂S₃ y la amplia distribución de las longitudes de enlace también influyen en la formación de defectos y su posición energética dentro de la brecha de banda. La ruptura de enlaces fuerte suele resultar en la formación de defectos profundos. Liping Guo y colaboradores han identificado numerosos defectos intrínsecos en la capa Sb₂S₃, como vacancias de Sb (V_{Sb}), vacancia de S (V_S), S intersticial (S_i) y antisitios de Sb y de S (S_{Sb} y S_{Sb}). Estos defectos son centros de trampas de portadores de carga y las vías más probables de recombinación [81]. Por tanto, el mal desempeño del Sb₂S₃ en dispositivos solares se debe a las trampas intrínsecamente formadas que favorecen la recombinación de portadores de carga en el bulto y en la superficie/interfaz.

Las bandas electrónicas planas mejoran la absorción de luz debido a la alta densidad de estados presentes en los bordes de las bandas de valencia y conducción [82]. Además, se demostró que los elementos del grupo V (As, Sb) en los materiales de la clase Cu-V-VI con menor número de valencia, 3+ en lugar de 5+, tienen propiedades de absorción acentuadas debido a las transiciones d - p y s - p disponibles. El coeficiente de absorción experimental de Sb₂S₃ se encuentra en el rango 10⁴–10⁵ cm⁻¹ (figura 2.16 (b)). El coeficiente de absorción óptico es comparable o mayor que el de los otros materiales utilizados en celdas solares de película delgada [76] y esto demuestra el potencial del Sb₂S₃ para ser utilizado como un absorbedor extremadamente delgado en dispositivos fotovoltaicos.

2.3 Propiedades de los ETM de las celdas solares: TiO₂

El TiO₂ o titania es uno de los compuestos más abundantes en nuestro planeta y un material muy atractivo para una variedad de aplicaciones. Las características físicas y químicas únicas combinadas

con la abundancia de la tierra y la no toxicidad, así como la alta estabilidad térmica y química, lo convierten en uno de los materiales más empleados en pigmentos, protectores solares de luz ultravioleta, cosméticos, implantes médicos y sensores. Además de estas aplicaciones tradicionales, la titania se está empleando en muchas otras aplicaciones emergentes, incluyendo tecnología optoelectrónica, fotovoltaica, catálisis, celdas de combustible, baterías, ventanas inteligentes y superficies de autolimpieza y antifogging. También es el semiconductor de brecha de banda ancha más ampliamente investigado para procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos, que han ganado mayor interés en los últimos años dentro de la comunidad científica.

2.3.1 Propiedades estructurales

El dióxido de titanio naturalmente ocurre en tres diferentes polimorfismos, rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbico). Las fases rutilo y anatasa se describen en términos de la cadena de octaedros de TiO_6 , donde cada ion Ti^{4+} está rodeado por un octaedro de seis iones de O^{2-} en los vértices. Estas dos estructuras cristalinas difieren en la distorsión de los octaedros y por el patrón de ensamble de las cadenas octaédricas, como se ve en la figura 2.17. La estabilidad relativa de las tres fases depende del tamaño de la partícula, siendo el rutilo la forma termodinámicamente más estable de titania en bulto, pero la anatasa es la fase más estable para tamaños por debajo de 14 nm [83]. La estructura anatasa es preferida sobre otros polimorfismos del TiO_2 para aplicaciones de celdas solares debido a que el borde energético de banda de conducción es más alto y presenta una menor tasa de recombinación de los pares electrón-hueco [84]. En la fase rutilo, dos bordes opuestos de cada cadena octaédrica se unen en una esquina de un átomo de oxígeno, formando cadenas lineales de octaedros en cada esquina, como se muestra en la figura 2.17 (b). Por otro lado, la fase anatasa no comparte esquinas, pero muestra cuatro bordes compartidos por octaedros (se comparten caras), figura 2.17 (a). La estructura anatasa consiste en cadenas en forma de zigzag de octaedros de TiO_6 que se unen con otro octaedro mediante la unión de bordes compartidos. La composición de la celda unidad es de Ti_2O_4 y Ti_4O_8 para el rutilo y la anatasa, respectivamente, como se aprecia en la figura 2.17. Estas diferencias en las estructuras de la red causan diferentes densidades y estructuras electrónicas en las dos formas del TiO_2 .

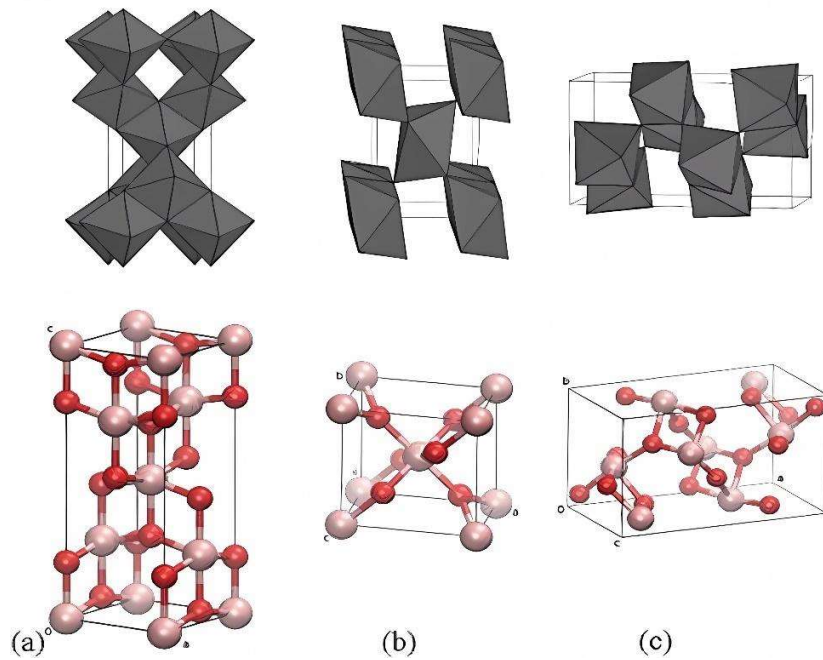


Figura 2.17. Estructura cristalina del TiO_2 : (a) anatasa, (b) rutilo, y (c) brookita

2.3.2 Propiedades electrónicas

La densidad de estados (DoS) y la estructura de banda para el TiO_2 anatasa se presentan en las figuras 2.18 (a) y (b), respectivamente. La DoS muestra que el máximo de la banda de valencia (VBM) está compuesto predominantemente de estados O 2p mezclados con algunas contribuciones pequeñas de estados Ti p y d. Por otro lado, el mínimo de la banda de conducción (CBM) está compuesto principalmente de estados Ti d junto con una cantidad mínima de estados O. Estos resultados son consistentes con otros cálculos de DFT sobre polimorfos de TiO_2 [85], [86]. La figura 2.18 (a) muestra que la anatasa es un material de brecha de banda prohibida indirecto ($E_{g \text{ ind}} = 3.21 \text{ eV}$).

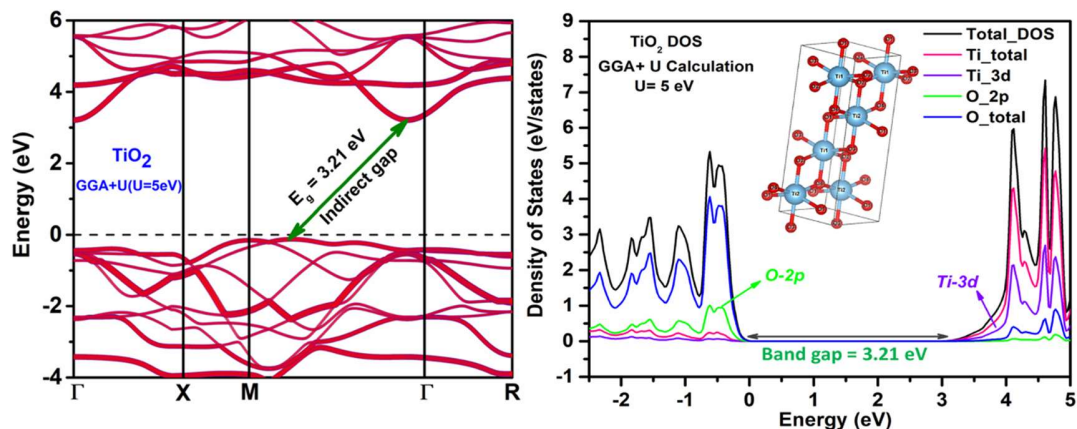


Figura 2.18. (a) Estructura de bandas, (b) La densidad de estados total y parcial para el TiO_2 muestra un gap entre el VBM y el CBM de 3.21 eV. Tomado de Mishra y colaboradores [85].

Los defectos puntuales más notables del TiO_2 son las vacancias de oxígeno y los átomos de titanio intersticiales. Una vacancia de oxígeno se forma por la transferencia de un átomo de oxígeno en un sitio normal al estado gaseoso. Los dos electrones atrapados (e) asociados con la vacancia pueden, dependiendo de la temperatura, ser excitados y liberados de la vacancia. En este caso, la vacancia actúa como un defecto donador y pueden ser simples ($\text{V}_{\text{O}}\cdot$) o doblemente ($\text{V}_{\text{O}}\cdot\cdot$) cargada. Los defectos puntuales contribuyen a la conductividad eléctrica de dos maneras. Pueden proporcionar portadores móviles de carga (ionización), o también pueden moverse en respuesta a un campo eléctrico y así producir una corriente iónica. Por lo tanto, es importante conocer la concentración de defectos puntuales en el material estudiado. Con presiones cercanas a la atmosférica, las vacancias de oxígeno son los defectos predominantes en ambos casos. Como la entalpía de formación de las vacancias de oxígeno ($105 \text{ kcal/mol} \equiv 4.55 \text{ eV/vacancia}$) es menor que la entalpía de la formación de un átomo de titanio intersticial triplemente cargado ($210 \text{ kcal/mol} \equiv 9.11 \text{ eV/titanio intersticial}$), las vacancias de oxígeno también son los defectos predominantes a temperatura ambiente. Con una concentración de vacancias de oxígeno del 1% ($\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), la conductividad resultante es menor que $5 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y se considera que contribuyen a la conductividad electrónica como donantes dobles con un nivel donador superficial (0 - 200 meV) y un nivel profundo (600 - 750 meV) [87].

Desde el punto de vista de utilizar el TiO_2 como ETM en celdas solares, los principales defectos del TiO_2 son: vacancias de oxígeno en el bulto, los titanios intersticiales y defectos de superficie. Los defectos de superficie generan estados electrónicos superficiales que pueden aumentar la conductividad del TiO_2 . Estos defectos actúan como dopantes tipo n, aumentando el número de electrones libres en el TiO_2 y, por tanto, la conductividad y la corriente. Al mismo tiempo, los defectos pueden actuar como trampas de carga y ser centros de recombinación, teniendo un efecto negativo en el rendimiento del dispositivo [88]. Sin embargo, hay fuertes pruebas teóricas y experimentales que indican que el transporte de carga en el TiO_2 procede de la liberación de electrones de los estados profundos hacia la CB. Estos estados se conocen como “band tails”, es decir, colas de la densidad de

estados penetrando la brecha de energía. La combinación de factores conduce a la compleja situación en la que las trampas poco profundas son esenciales para el transporte de carga y de hecho pueden mejorar la conductividad, pero al mismo tiempo, las trampas profundas bajan el cuasi-nivel de Fermi y disminuyen la conductividad. El voltaje del dispositivo, que se define como la diferencia de energía entre los cuasi-niveles de Fermi del TiO₂ y del HTM, también es afectado por los estados trampa, trampas menos profundas resultan en un mayor V_{oc}. Adicionalmente, las trampas pueden actuar como sitios de recombinación para electrones y huecos [89], lo que conduce a una disminución tanto de la corriente como del voltaje del dispositivo.

El TiO₂ es un óxido metálico de brecha de banda prohibida grande (> 3.2 eV) por lo que solo absorbe luz ultravioleta y permite la transmisión de la mayor parte de la luz visible. Las películas delgadas de TiO₂ de anatasa policristalina, están constituidas usualmente por partículas pequeñas (20-30 nm) y exhiben un alto porcentaje de transmitancia. Cuando las partículas constituyentes son de mayor tamaño o se trata de una película nanoestructurada, con más superficies refractantes, la transmitancia puede disminuir por el incremento de la dispersión de la luz dentro de dicha película nanoestructurada [90]. La alta transparencia de las películas de TiO₂ y sus propiedades electrónicas (buena conductividad tipo-n) posicionan al TiO₂ como un excelente ETM para aplicaciones fotovoltaicas de tecnologías emergentes.

2.3.3 Recubrimientos de TiO₂ mediante sol gel

La ruta del sol-gel es el método sintético más ampliamente utilizado para producir nanoestructuras de TiO₂, debido a que es un procedimiento relativamente simple que no requiere equipo complejo. El proceso de sol-gel involucra la transformación de un sol en un gel, que luego suele ser tratado térmicamente para obtener el material final. Las rutas sol-gel involucran una reacción de hidrólisis de alcóxido de titanio o de haluros de titanio, seguida de una reacción de condensación, para formar TiO₂ [91]. Los soles son soluciones de los compuestos precursores (ya sean orgánicos o metal-orgánicos), seguido de una serie de reacciones químicas y/o tratamientos térmicos, los precursores reaccionan para formar una red de enlaces, lo que resulta en un esqueleto sólido de enlaces metal-oxígeno dentro de una fase líquida continua. En este punto la estructura se le llama gel, ver figura 2.19. Como este proceso suele ocurrir con agua, las reacciones de hidrólisis y condensación suelen ser rápidas y el control sobre el tamaño, la forma y la dispersión de las partículas es pobre[92]. Además, los procesos sol-gel suelen resultar en materiales amorfos o poco cristalinos porque se producen a temperatura ambiente o cerca de ella, aunque se han desarrollado algunos métodos para evitar este problema [93]. Por lo tanto, se necesita un tratamiento térmico para transformar el gel seco en el material final deseado. Por esta razón, estos métodos también no suelen resultar en partículas coloidales estables. Sin embargo, han inspirado muchas variaciones que proporcionan partículas coloidalmente estables.

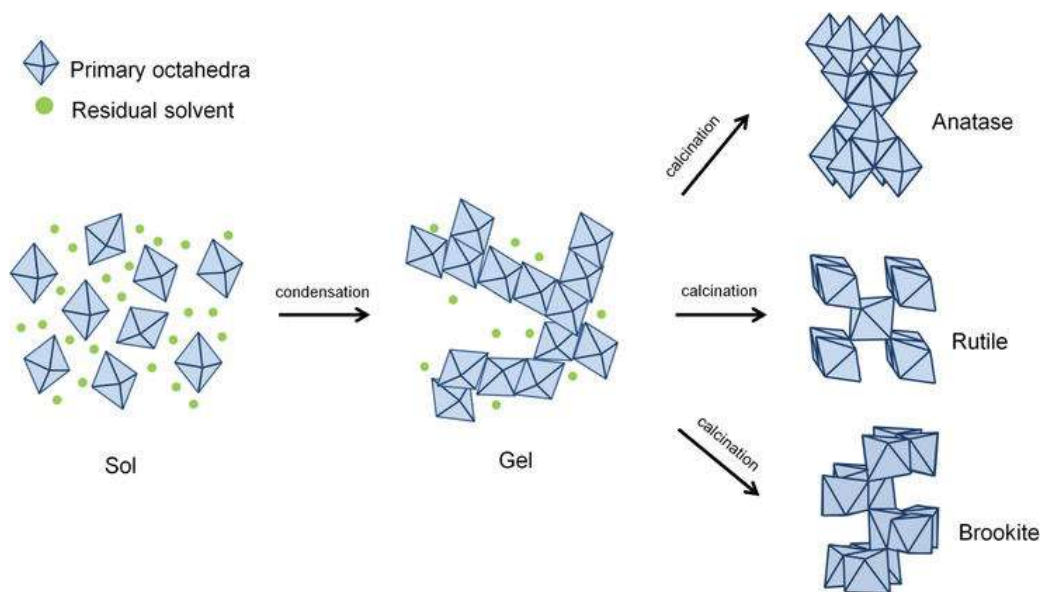


Figura 2.19. Procesos de hidrólisis, condensación y calcinación del método sol-gel para sintetizar las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookira del TiO₂, tomado de Yahaya y colaboradores [94].

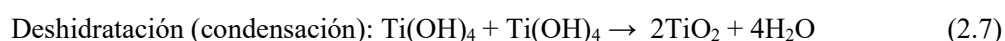
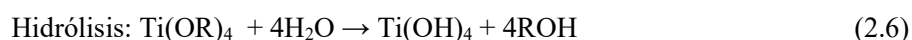
Tanto los alcóxidos y haluros de titanio se hidrolizan rápidamente en la presencia de agua. Esto puede resultar en una falta de control sobre la forma, tamaño y cristalinidad del producto final, y consecuentemente varias modificaciones a este método se han reportado en la literatura. El uso de ácidos y agentes peptizantes es relativamente popular [89]. Por ejemplo, a pH's altos, la hidrólisis es muy rápida y produce partículas con pobre uniformidad, pero en condiciones altamente ácidas, la hidroxilación puede ocurrir sólo a temperaturas elevadas, de manera que la reacción se puede controlar a temperatura ambiente. El tamaño y morfología de las nanopartículas de TiO₂ están altamente influenciadas por la proporción de precursores y agua [95]. Una proporción baja de agua/precursores resulta en partículas monodispersas de 0.5-1 μ m en diámetro, mientras que valores altos del cociente agua/precursores resulta en coloides y agregados inestables que requieren de la peptización para conseguir el tamaño final que usualmente es menor a 100 nm.

El tamaño de las partículas del sol depende de la composición de la solución, pH y la temperatura de la solución precursora. Controlando estos factores se puede modular el tamaño de las partículas. La principal ventaja del procesamiento por sol-gel para aplicaciones optoelectrónicas son: preparación del sol y procesamiento del gel a temperatura ambiente, posibilidad de conseguir productos homogéneos, relativamente baja temperatura de sinterización, facilidad de fabricar materiales multicomponentes y tener control sobre el tamaño y forma de las partículas [96]. La calcinación a altas temperaturas es necesaria para descomponer los precursores orgánicos restantes.

A pesar de las ventajas, las reacciones de hidrólisis y condensación suelen sufrir de otras vías de reacción competidoras como la alcoxolación, la oxolación y la olación. La magnitud de estas reacciones secundarias durante la formación de sol-gel tiene consecuencias importantes en el

producto resultante y por lo tanto la cantidad de agua presente en el precursor debe ser cuidadosamente controlada, ya que alterará la estructura final influyendo en las vías de reacción

A medida que el precursor de Ti con cuatro enlaces ($[\text{Ti}(\text{RO})_4]$) reacciona con el agua, el número de coordinación de Ti^{4+} aumenta de +4 a +6 usando sus orbitales d vacíos para aceptar el par de electrones aislados del oxígeno, formando enlaces Ti-O. Estas unidades estructurales con seis enlaces se convierten en los octaedros TiO_6 . Durante las reacciones de condensación, los octaedros se aglomeran y las esquinas y bordes de estas unidades se comparten [97]. Al continuar el proceso de aglomeración de partículas en la solución acuosa, su acidez desempeña un papel crucial para la hidrólisis del complejo $\text{Ti}(\text{RO})_4$ [94]. Bajo condiciones de alta acidez, los grupos $\text{Ti}-\text{OH}^-$ se convierten en grupos $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$ (grupos protonados) que se combinan fácilmente con grupos OH^- de otros octaedros de TiO_6 , ver figura 2.20. Los puentes de hidrógeno entre los octaedros protonados son responsables de la agregación del TiO_2 . Los enlaces de puente de oxígeno $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ se forman cuando se eliminan las moléculas de agua (secado o deshidratación, figura 2.20) [98]. Las reacciones de hidrólisis y deshidratación se catalizarán bajo concentraciones con alta acidez. Además, debe haber temperaturas altas para que el crecimiento del cristal continúe (sinterizado). La formación de la fase anatasa prefiere condiciones ácidas débiles debido a la menor energía superficial de la anatasa, mientras que la fase rutilo no [94]. Las reacciones químicas de hidrólisis y deshidratación (condensación) se pueden escribir de la siguiente manera [94].



La reacción completa es:

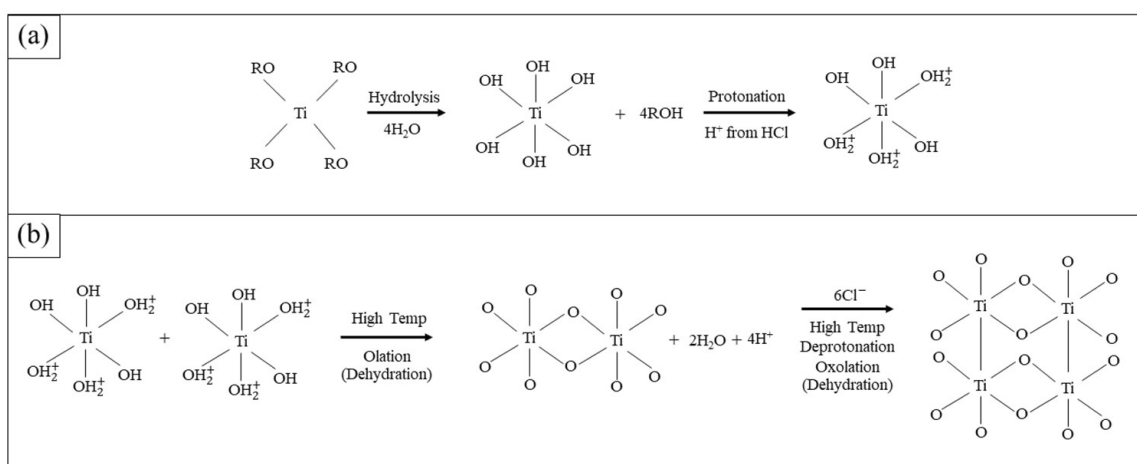


Figura 2.20. El rol del HCl en el mecanismo de crecimiento del TiO₂ durante (a) hidrólisis y protonación y (b) deshidratación o condensación. Tomado de Prathan y colaboradores [99].

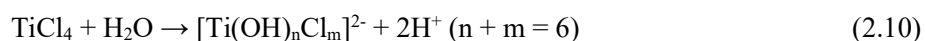
Los alcóxidos de titanio son compuestos con fórmula general Ti(OR)₄, con R que representa un grupo orgánico. Los alcóxidos de titanio más comunes (y comercialmente disponibles) son el isopropóxido de titanio (R = CH(CH₃)₂), el butóxido de titanio (R = CH₂CH₂CH₃), y el tert-butoxido de titaio (R = C(CH₃)₃). Los alcóxidos de titanio se encuentran entre los precursores más utilizados en la preparación de nanocristales de titania, especialmente en el método sol-gel, debido a su versatilidad y química bien estudiada [100]. Son muy reactivos debido a la acidez de Lewis del centro Ti (IV), lo que hace que sean muy susceptible al ataque nucleofílico, por ejemplo, por agua. El mecanismo de la hidrólisis de los alcóxidos de titanio depende de las condiciones de reacción, en particular el pH, pero generalmente implica la adición nucleofílica de una molécula de agua en el centro del Ti, seguida de la transferencia de protones de la molécula de agua a un ligando de coordinación durante un estado de transición, y la eliminación final del ligando protonado en forma de molécula de alcohol. El producto totalmente hidrolizado es Ti(OH)₄ [101].

El TiCl₄ es muy reactivo con el agua y el oxígeno, formando hidróxido de titanio y liberando gases de HCl y Cl₂, respectivamente, y por lo tanto debe manejarse con cuidado. El TiCl₄ se utiliza ampliamente para la síntesis de titania. En los procesos de reacción sol-gel o hidrotermales, se hidroliza fácilmente en contacto con el agua, formando complejos clorohidróxidos de titanio e hidróxido de titanio y liberando HCl. Este precursor es adecuado para las reacciones de sustitución nucleofílica, pues son muy lentas a temperatura ambiente y generalmente requieren temperaturas entre 80 y 150 °C para obtener tasas de reacción razonables y productos cristalinos [92].

2.3.4 Tratamiento con TiCl₄ en celdas solares emergentes

El postratamiento con TiCl₄ se ha usado como una técnica clásica para modificar las superficies del ETM [29], [43], [44]. El postratamiento con TiCl₄ se aplicó inicialmente en las DSSC y más tarde fue heredado para las PSCs. Se ha demostrado que el tratamiento de TiCl₄ puede pasivar los estados de defecto de la superficie, mejorar la interconectividad entre las nanopartículas de TiO₂ y aumentar la superficie del TiO₂ [22], [102]. Como resultado, se obtiene la mejora del rendimiento fotovoltaico de los dispositivos resultantes.

El postratamiento con TiCl₄ usualmente consiste en sumergir las películas de TiO₂ compacto o mesoporoso en una solución acuosa de TiCl₄ durante 30 minutos a una temperatura de 70°C, seguido de un calentamiento a 500°C por 30 minutos. Según reportes previos, el mecanismo de reacción de la hidrólisis del TiCl₄ se puede representar por las ecuaciones siguientes [103]:





La hidrólisis de TiCl_4 primero produce el complejo de Ti (IV) compuesto de $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$, ecuación (2.10). Luego, el grupo OH sustituye gradualmente al grupo Cl en el complejo Ti(IV) a medida que progresa la reacción, ecuación (2.11). Después de eso, la unión de las unidades octaédricas $[\text{TiO}_6]$ se realiza por la reacción de deshidratación entre los ligandos OH en el complejo iónico $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$, ecuación (2.12). Una ilustración de este proceso se puede ver en la figura 2.21.

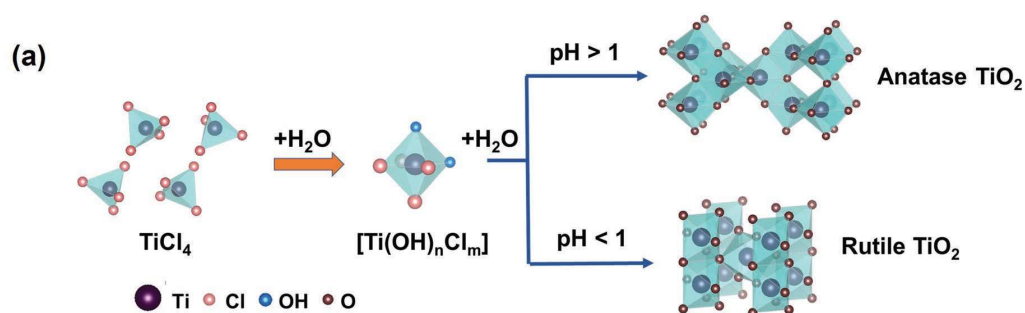


Figura 2.21. Diagrama esquemático del mecanismo de reacción de la hidrólisis del TiCl_4 . Tomado de Wu y colaboradores [104].

2.4 Técnicas de caracterización específicas

2.4.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica basada en la dispersión inelástica de la luz debido a la estimulación de un láser para el análisis químico de los materiales mediante la caracterización de estados vibracionales. Puede proporcionar información sobre la estructura, composición química y cantidad de diferentes componentes químicos presentes en una muestra. La espectroscopia Raman identifica las sustancias a través de sus "huellas dactilares" únicas. Por lo tanto, es una poderosa herramienta analítica para monitorear los cambios en la estructura de los enlaces moleculares.

La dispersión de Raman es similar a la absorción infrarroja en que ambas son espectroscopias vibracionales que investigan las vibraciones discretas de las moléculas y los enlaces moleculares. El efecto Raman se basa en la dispersión de los fotones incidentes, mientras que el infrarrojo ocurre a través de la absorción de la luz. Estas técnicas vibracionales tienen diferentes reglas de selección para los tipos de vibraciones moleculares que se pueden observar, por lo que suelen considerarse complementarias. Para que una vibración molecular pueda ser detectada con espectroscopia infrarroja, la vibración debe alterar el dipolo permanente de la molécula. En contraste, una vibración sólo es Raman activa cuando la polarización de la molécula cambia durante la vibración. Esta

polarización ocurre cuando la nube de electrones de la molécula se deforma más fácilmente en un extremo de la molécula que en el otro. Básicamente un espectro Raman identifica información sobre la cadena de enlaces de la molécula, mientras que lo más notorio de las propiedades infrarrojas son indicativas de los segmentos polares de las moléculas.

Cuando la luz se dispersa en una muestra hay dos posibles resultados: (1) dispersión elástica, también conocida como dispersión de Rayleigh, ocurre cuando la luz dispersada tiene la misma longitud de onda que la luz que incidió en la muestra, y (2) dispersión inelástica, o dispersión Raman, ocurre cuando la luz dispersada tiene una longitud de onda diferente de la luz que incidió en la muestra. Este fenómeno se debe a que una porción pequeña de la luz incidente tiene las condiciones para estimular los modos vibracionales de las moléculas o de la red cristalina de un material cristalino. La figura 2.22 esquematiza este fenómeno.

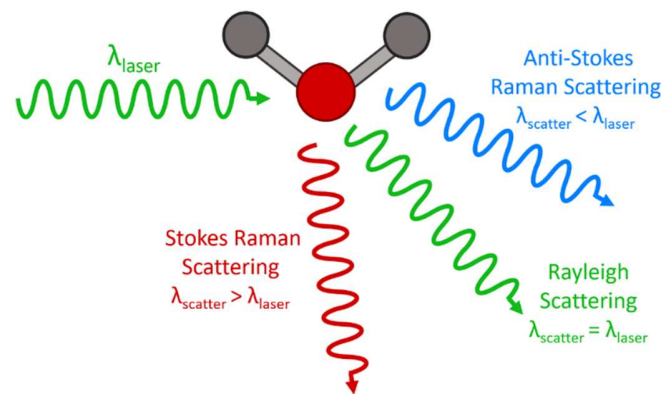


Figura 2.22. Diagrama ilustrativo del fenómeno Raman. Una molécula se excita con un láser y dispersa la luz en dos formas posibles: dispersión Rayleigh, en la que la longitud de onda de la luz dispersada no cambia, y es el mecanismo más común de la interacción de la luz con la materia; y dispersión Raman, en este caso la longitud de onda de la luz dispersada es diferente a la luz incidente. En el caso de la dispersión Raman, si la longitud de onda de la luz dispersada es mayor que la longitud de onda de la luz incidente se llama dispersión Raman Stokes, si la longitud de onda de la luz dispersada es menor que la luz incidente, se denomina Raman Anti-Stokes.

En la espectroscopia de Raman, la muestra es irradiada por una fuente de luz láser, en la región UV-visible (ν_0), y la luz dispersada se observa generalmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada se compone de dos tipos: la dispersión Rayleigh, es fuerte y tiene la misma frecuencia que el rayo de incidencia (ν_0), y las dispersiones Raman, muy débiles ($\sim 10^{-5}$ veces del rayo del incidente) con frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$ donde ν_m es una frecuencia vibratoria de la muestra. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ se llaman las líneas Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Así, en la espectroscopia Raman, medimos la frecuencia de vibración (ν_m) como un desplazamiento de la

frecuencia del rayo incidente (ν_0). En contraste con los espectros infrarrojos, los espectros Raman se pueden medir en la región del UV-visible.

Según la teoría clásica, la dispersión de Raman se puede explicar de la siguiente manera: la intensidad del campo eléctrico (E), de la onda electromagnética (rayo láser) fluctúa en función del tiempo (t) como se muestra por la ecuación (2.13):

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.13)$$

Donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia del láser. Si por ejemplo, una molécula diatómica es irradiada por esta luz, un momento dipolar eléctrico P se induce:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.14)$$

Aquí, α es una constante de proporcionalidad y es denominada polarizabilidad [105]. Si la molécula está vibrando con una frecuencia ν_m , el desplazamiento entre centros atómicos q se escribe:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (2.15)$$

Donde q_0 es la amplitud vibracional. Para amplitudes vibratorias pequeñas, α es una función lineal de q . Así, podemos escribir

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots \quad (2.16)$$

Aquí, α_0 es la polarizabilidad en la posición de equilibrio y $(\partial\alpha/\partial q)_0$ es la razón de cambio de α con respecto al cambio de q , evaluada en la posición de equilibrio

Combinando las ecuaciones (2.14) con (2.15) y (2.16), se obtiene

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Según la teoría clásica, el primer término de la ecuación (2.17) representa un dipolo oscilante que radia luz de frecuencia ν_0 (dispersión de Rayleigh), mientras que el segundo término corresponde a la dispersión Raman de frecuencia $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) y $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes). Si $(\partial\alpha/\partial q)_0$ es cero, la vibración no es Raman-activa. Es decir, la tasa de cambio de la polarizabilidad respecto a la vibración

debe ser diferente de cero para ser Raman-activa. En la espectroscopia Raman, la frecuencia de excitación ν_0 se elige de modo que su energía sea mucho menor que el primer estado electrónico excitado. La línea punteada de la figura 2.23 indica un "estado virtual" para distinguirlo de un estado excitado real. La población de moléculas en los estados base o iniciales es mucho mayor que en los estados excitados (ley de distribución Maxwell-Boltzmann). Así, las transiciones Stokes (S) son más fuertes que las anti-Stokes (A) en condiciones normales. Puesto que ambas dan la misma información, es habitual medir sólo el lado de Stokes del espectro.

También es posible utilizar la interpretación corpuscular cuántica para visualizar mejor el proceso y determinar información adicional. La dispersión Raman es inelástica por que los fotones cambian de energía al interactuar con estados de energía vibracional de las moléculas o la red cristalina. Del diagrama de Jablonski mostrado en la figura 2.23, podemos ver que esto resulta del fotón incidente excitando la molécula a un estado de energía virtual. Cuando esto ocurre, hay tres resultados potenciales diferentes. Primero, la molécula puede relajarse hasta el estado base y emitir un fotón de energía igual a la del fotón incidente; este es un proceso elástico y corresponde a la dispersión Rayleigh. En segundo lugar, la molécula puede relajarse a un estado vibracional y emitir un fotón con menor energía que el fotón incidente; esto corresponde a la dispersión Raman-Stokes. El tercer resultado potencial es que la molécula, que ya está en un estado vibracional excitado, se promueva a un estado virtual superior, y luego se relaja de nuevo al estado base, emitiendo un fotón con mayor energía que el fotón incidente; esto corresponde a la dispersión Raman anti-Stokes. Sólo una porción pequeña de la luz dispersada (un fotón de entre 10 millones) se desplaza a longitudes de onda mayores y produce dispersión Raman Stokes. La fluorescencia resonante ocurre cuando la molécula es excitada a un estado electrónico discreto superior. Finalmente, el espectro de fluorescencia se observa cuando el estado excitado de la molécula decae al estado vibracional más bajo mediante transiciones no radiativas y después emite radiación de diferentes energías creando un espectro casi continuo, muy característico del fenómeno de la fluorescencia. ver figura 2.23.

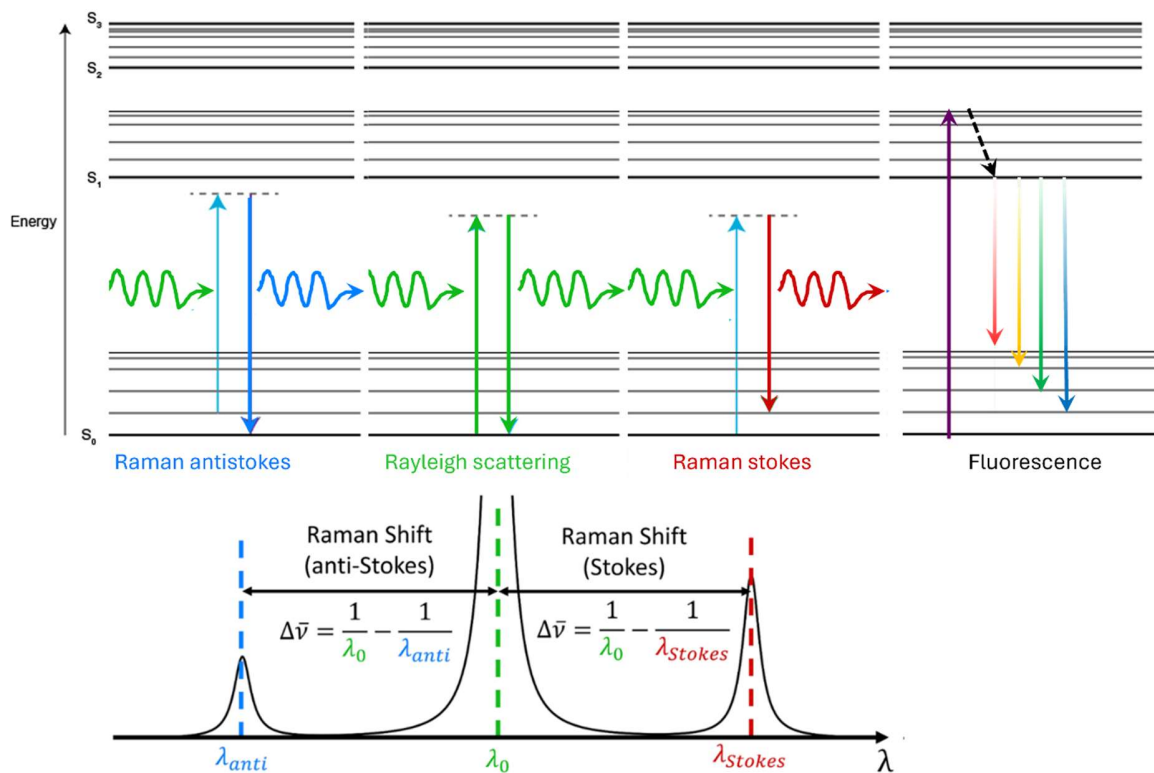


Figura 2.23. Comparación de los fenómenos de dispersión Rayleigh, Raman y fluorescencia desde el punto de vista cuántico mostrando los niveles de energía involucrados en estas transiciones.

Dado que los diferentes enlaces en las moléculas vibran a frecuencias diferentes y específicas, diferentes moléculas absorberán frecuencias únicas de luz para excitar sus vibraciones particulares. Dicho de otro modo, los estados vibracionales están cuantizados y dependen de varios parámetros como la masa de los átomos constituyentes, la fuerza del enlace, la estructura o red cristalina en la que se lleven a cabo estas vibraciones, de modo que los espectros Raman son comúnmente bandas centradas en frecuencias o números de onda bien definidos. De esta manera al estudiar las vibraciones moleculares, podemos descubrir la composición química y estructural del material.

Un gran desplazamiento Raman o cambio de energía nos dice que las vibraciones moleculares son de alta frecuencia. Esto se puede deber a que los átomos son ligeros o que se mantienen juntos por enlaces fuertes. Por el contrario, un pequeño desplazamiento Raman o cambio de energía nos dice que las vibraciones moleculares son de baja frecuencia. Esto se debe a la presencia de átomos pesados o enlaces débiles.

Investigación adicional de la interpretación cuántica del efecto Raman puede mostrar que la potencia de la luz dispersada, P_s , es proporcional a la intensidad de la luz incidente e inversamente proporcional a la longitud de onda de la luz incidente, esto mediante la sección transversal. Por lo

tanto, siempre es deseable utilizar una fuente de excitación de alta potencia y longitud de onda de excitación pequeña, basada en estas relaciones.

2.4.2 Espectroscopía de fotovoltaje superficial (SPV)

En general, una superficie se define como una frontera entre medios con diferentes propiedades físicas. La mera terminación de esta estructura periódica en la superficie, así como los cambios químicos de la superficie asociados con esta terminación, permiten la formación de estados electrónicos localizados superficialmente dentro de la brecha de banda prohibida de los semiconductores. Los electrones o huecos en estos estados locales se denominan “portadores atrapados”, en contraste con los “portadores libres” en las bandas de conducción y valencia.

La aparición de estados superficiales localizados induce la transferencia de carga entre el bulto y la superficie del semiconductor a fin de establecer un equilibrio eléctrico entre los dos. Por lo tanto, la densidad de carga libre en las cercanías de la superficie se desvía de su valor de equilibrio en el bulto. Esto resulta en una región de carga espacial (SCR) superficial, que es eléctricamente no neutral, lo que implica un campo eléctrico no cero en ella y, por lo tanto, una caída potencial a través de esta. Así, incluso bajo condiciones de equilibrio el potencial de superficie, V_s , es diferente del potencial eléctrico lejos en el bulto. Como ejemplo concreto que ilustra estos conceptos, considere un semiconductor tipo-n con una superficie agotada. La mayoría de los portadores son electrones y algunos de ellos han estado atrapados en estados superficiales, tales que su concentración en las cercanías de la superficie es menor que su valor de equilibrio, (ver figura 2.24). La caída de potencial a través de la SCR se manifiesta por el doblamiento de las bandas, y es tal que los electrones son repelidos de la superficie y los huecos son atraídos hacia ella, debido a los electrones superficiales atrapados. Observamos que, por definición, el borde de la banda de energía es menor cuanto mayor sea el potencial eléctrico, de modo que un V_s positivo corresponde a un doblamiento de bandas descendentes.

En general, el efecto fotovoltaico implica un cambio en la distribución del potencial de equilibrio inducido por la iluminación y es el resultado de la transferencia de carga y/o redistribución dentro del dispositivo debido a la iluminación incidente. Este es el principio básico detrás de los dispositivos que van desde fotodiodos detectores a paneles solares fotovoltaicos. Una variante específica del efecto fotovoltaico es el efecto de fotovoltaje superficial. Es importante señalar que la formación de un fotovoltaje superficial (SPV) ocurre únicamente si la fotogeneración de portador es seguida por la redistribución neta de carga. El fenómeno del SPV consiste en el cambio del potencial de la superficie inducido por la iluminación. El cambio de fotovoltaje superficial (δV_s) se define como la diferencia entre el valor del potencial de la superficie bajo iluminación V_s^* y en oscuridad V_s ; $\delta V_s = V_s^* - V_s$ [106]. La figura 2.24 ilustra esquemáticamente el doblamiento de las bandas en la superficie y su cambio bajo iluminación.

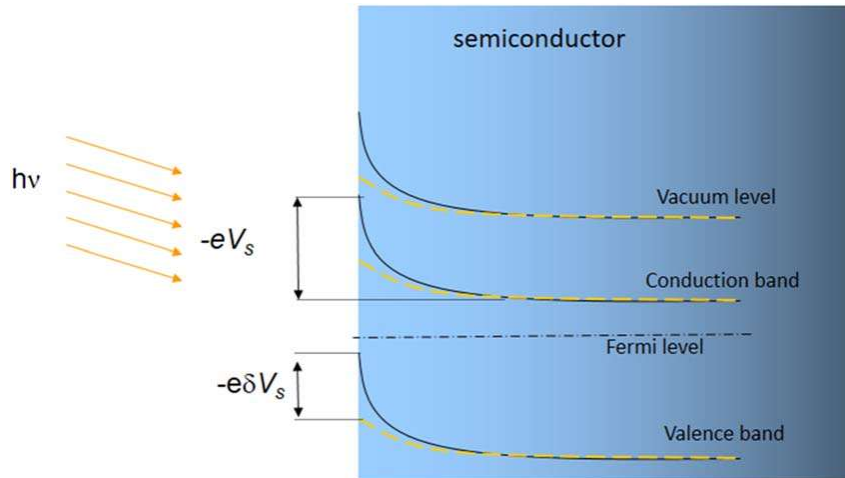


Figura 2.24. Esquema de las bandas de energía en la superficie de un semiconductor en oscuridad (línea continua) y bajo iluminación (línea discontinua). El potencial superficial ese denota por V_s , mientras que cambia bajo iluminación por δV_s . Tomado de Liu y colaboradores [107].

El mecanismo del SPV depende en gran medida de si la energía del fotón incidente es mayor o menor que la brecha de banda del semiconductor (denominado a continuación como iluminación super-brecha de banda y sub-brecha de banda, respectivamente). El mecanismo dominante por el que la iluminación super-brecha de banda resulta en la generación de fotovoltaje superperfcial se muestra en la figura 2.25 (b). El campo eléctrico en la SCR hace que el exceso de electrones se aleje de la superficie y el exceso de huecos sean atraídos hacia ella. Esto hace que se reduzca la densidad de electrones atrapados en la superficie y disminuye el doblamiento de bandas. En un segundo mecanismo, mostrado en la figura 2.25 (c), tanto electrones como los huecos están preferentemente atrapados en los defectos superficiales. Esto carga la superficie y, por lo tanto, modifica el potencial de superficie.

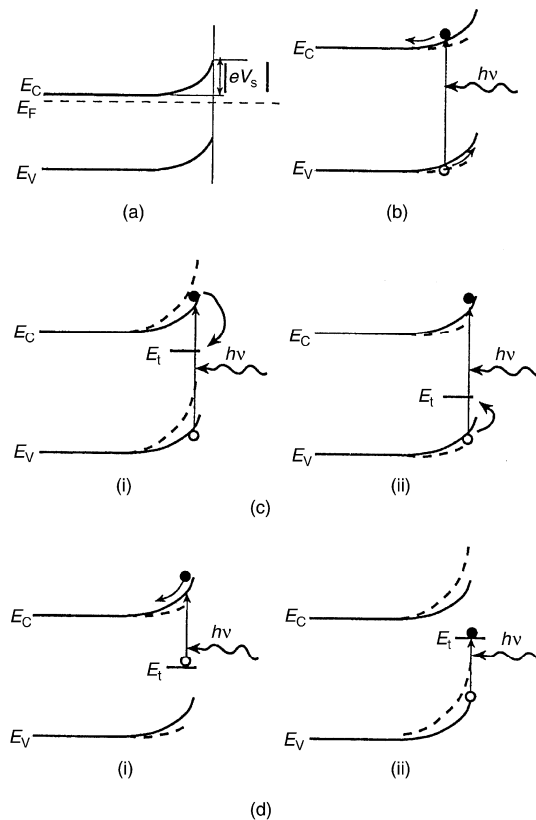


Figura 2.25. Diagramas de bandas esquemático de la región de carga espacial de la superficie de un semiconductor tipo n en agotamiento de carga bajo diferentes condiciones: (a) equilibrio eléctrico; (b) iluminación de super-brecha de banda con separación de portadores de carga bajo un campo eléctrico; c) iluminación super-brecha de banda con captura preferente de: (i) electrones, (ii) huecos; (d) iluminación sub-brecha de banda con excitación de: (i) electrones atrapados, (ii) huecos atrapados. En todos los diagramas, las líneas sólidas y discontinuas indican las posiciones de las bandas en oscuridad y bajo la iluminación, respectivamente. Las flechas rectas indican la generación de portadores y las fletas curvas indican la captura de portadores. Tomado de Kronik y Shapira [108].

El mecanismo más común para el SPV sub-brecha de banda implica la modificación directa de la carga superficial, y por lo tanto el potencial, por excitación de los portadores atrapados, como se muestra en la Figura 2.25 (d). Iluminación por fotones con energía $h\nu > E_c - E_t$ puede producir transiciones de electrones de un estado de superficie con energía E_t hacia la banda de conducción, donde se trasladan rápidamente al bulto de semiconductores por medio del campo eléctrico de la superficie. Por lo tanto, la carga superficial negativa se reduce y el doblamiento de bandas disminuye. Por el contrario, la iluminación por fotones con energía $h\nu > E_t - E_v$ puede producir transiciones de electrones de la banda de valencia a un estado superficial situado en una energía E_t por encima del máximo de banda de la valencia, E_v (que son equivalentes a las transiciones de huecos del estado superficial a la banda de valencia). Tales transiciones aumentan la carga negativa de la superficie y, por consiguiente, el doblamiento de bandas superficial. Para que un SPV se desarrolle en este caso,

es necesario tener una difusión significativa del exceso de huecos en el bulbo y/o una recombinación significativa de electrones y huecos en el interior del SCR [108], ya que no hay fuerza motriz que mande los huecos al bulbo.

Un espectro típico de SPV muestra el SPV como una función de la energía de los fotones incidentes. Sus características más importantes son los cambios bruscos de inclinación que forma una estructura similar a una ‘rodilla’ asociados con un onset abrupto relacionado a un mecanismo de excitación adicional de los portadores. Considere, como ejemplo ilustrativo, la curva SPV superior en la parte derecha de la figura 2.26 (b). En esta curva, se muestran dos rodillas: la primer ‘rodilla’ (marcada con una flecha) ocurre en las energías de fotones sub-brecha de banda y corresponde al inicio de la excitación de los portadores de los estados superficiales (como en la figura 2.25 (d)); la segunda ‘rodilla’ ocurre en las inmediaciones de la energía de brecha de banda y corresponde al inicio de la excitación de portadores de banda a banda (como en las figuras 2.25 (b) y (c)).

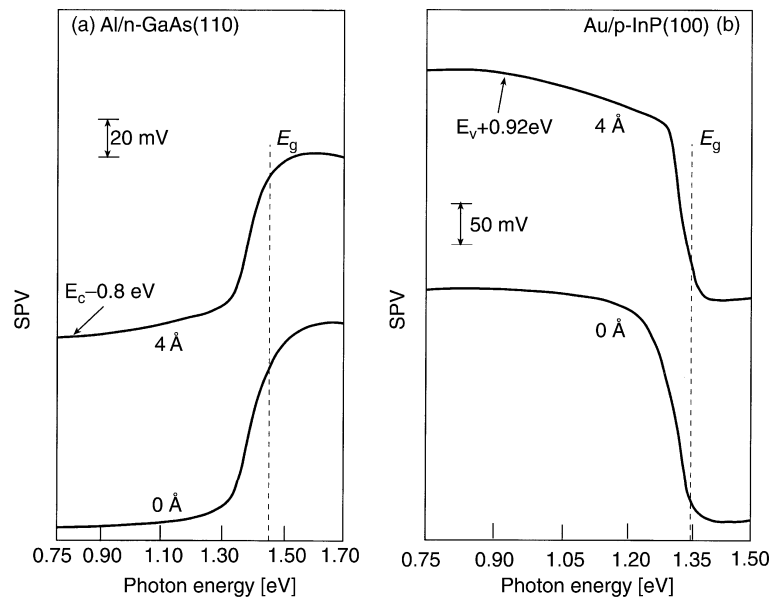


Figura 2.26. Espectro SPV de: (a) superficie (110) de GaAs tipo n guardado en ultra alto vacío (UHV) (curva de arriba) y con una capa superior de aluminio (Al) (curva de abajo); (b) superficie (110) de InP tipo p, guardado en UHV (curva de arriba) y con una capa superior de Al (curva de abajo). Las flechas denotan el onset de las transiciones ópticamente inducidas y las etiquetas están asociadas a estados de defectos. Tomado de Kronik y Shapira [108].

Una aplicación elemental de la espectroscopía de fotovoltaje superficial (SPS) es la determinación aproximada de la brecha de banda de semiconductores. Esta determinación se basa en el aumento en el coeficiente de absorción cerca de la energía de la brecha de banda de los semiconductores. Este aumento provoca un cambio significativo de la señal del SPV, que es fácilmente identificable como un cambio agudo en la inclinación de la curva SPV y es a menudo el más significativo en un espectro

dato. Un ejemplo se muestra en la figura 2.26, donde se identifican claramente los cambios de inclinación relacionados con las brechas de banda del GaAs e InP.

Otra de las utilidades de usar la SPS es poder determinar el tipo de conductividad (p o n) del semiconductor. Esto se puede lograr con la ayuda del signo de la “rodilla” asociado con el umbral del SPV super-brecha de banda. La mayoría de las superficies de los semiconductores presentan agotamiento de carga espacial, lo que significa que las bandas de semiconductores tipo p están dobladas hacia abajo en la superficie, mientras que las de los semiconductores tipo n se doblan hacia arriba. Puesto que la iluminación de super brecha de banda tiende a disminuir la inclinación del doblamiento de bandas en la superficie, esto daría como resultado un SPV positivo en semiconductores tipo n y un SPV negativo en semiconductores tipo p. Por ejemplo, los espectros de SPV de GaAs tipo n y InP tipo p, que se muestran en la figura 2.26, presentan claramente signos de umbral opuestos que obedecen a las reglas anteriores.

Otro aspecto clave de la SPS radica en la determinación de la posición energética y el tipo de estados superficiales. Debido a que los fotones con suficiente energía pueden excitar los portadores de carga de un estado superficial a una banda o viceversa, esperamos una “rodilla” en el espectro SPV cada vez que la energía del fotón excede la energía umbral de una cierta transición. Si este último implica la excitación de electrones del estado de superficie a la banda de conducción (figura 2.25 (d-i)), se induce un cambio positivo en la carga superficial, por lo que se espera un SPV positivo. Por el contrario, la excitación de los huecos a la banda de valencia (figura 2.25 (d-ii)) hace que la carga superficial sea más negativa y se espera un SPV negativo. Así, la combinación de la energía umbral del SPV y el signo de la pendiente permiten determinar la posición aproximada de los estados superficiales dentro del intervalo de banda [108].

Como ejemplo, considere el caso de la figura 2.26. Después de sacar de un vacío ultra alto, las superficies de GaAs ni la de InP muestran “rodillas” asociadas con estados superficiales profundos, como se esperaba para estas muestras. Sin embargo, tras la deposición de una capa metálica muy delgada, surgen “rodillas” sub-brecha de banda distintivas. Estas “rodillas”, asociadas con cambios positivos y negativos del SPV en las interfaces Al/GaAs y Au/InP, respectivamente, indican la formación de estados superficiales situados 0.8 eV por debajo del borde de la banda de conducción y 0.92 eV sobre el borde de banda de valencia respectivamente, como se aprecia en la figura 2.26.

Sonda Kelvin

El potencial de superficie y sus cambios (el SPV) no se pueden medir directamente con un voltímetro, dado que el potencial superficial es un potencial impactado por las diferencias de concentraciones de carga. La aplicación de un contacto en la superficie libre modificaría sus condiciones y, por lo tanto, el resultado de la medición sería diferente de la intención inicial. Para superar esta peculiaridad del potencial de superficie, se han elaborado diferentes técnicas para medir su valor o sus cambios sin aplicar un contacto eléctrico directo.

La técnica de la sonda Kelvin se basa en la medición de la función de trabajo de la muestra (W_s) y sus cambios bajo iluminación. Es fácil darse cuenta de que cualquier cambio en el doblamiento de las bandas de energía en la superficie de la muestra ($-eV_s$) resulta en un cambio igual de su función de trabajo: $\delta W_s = -e\delta V_s$ ($e > 0$). Por lo tanto, mediante la medición del cambio de W_s uno puede determinar con precisión el cambio de V_s . La medida de W_s (y sus cambios) se realiza mediante la medición de la diferencia de potencial de contacto (CPD) entre la muestra y un electrodo metálico cercanamente posicionado, que están cortocircuitados. El V_{CPD} , se da por la diferencia entre las funciones de trabajo de los dos materiales: $eV_{CPD} = W_s - W_m$, con W_m la función de trabajo del electrodo metálico. Para determinar W_s de la medida del CPD es necesario conocer la función de trabajo del metal W_m . Sin embargo, esto no es necesario para determinar el SPV , porque W_m no depende de la iluminación. Así, el cambio de la CPD bajo la iluminación constante con respecto a la oscuridad da el cambio en la función de trabajo de la muestra, δW , que está relacionado con el cambio del potencial de superficie δV . La siguiente relación se mantiene:

$$e\delta V_{CPD} = eV_{CPD}^{luz} - eV_{CPD}^{oscuridad} = W_s^{luz} - W_s^{oscuridad} = \delta W_s = -e\delta V_s \quad (2.18)$$

El electrodo metálico y la muestra forman un capacitor de placas paralelas. Cuando las placas del capacitor están cortocircuitadas, las cargas fluyen del material con W más bajo hacia el de W más alto hasta que se alcanza el equilibrio de los niveles de Fermi, la figura 2.27 esquematiza este proceso. La carga de las placas del condensador induce un campo eléctrico en el espacio entre ellas y una caída del nivel de vacío local a través de este intervalo. A diferencia de un capacitor estándar, la caída de potencial aquí está integrada a la redistribución de carga interna y se logra con polarización externa cero. El método se basa en la aplicación de un voltaje externo CD con una polaridad adecuada que compense exactamente el CPD . En esta situación, la diferencia entre los niveles de Fermi de los dos electrodos es de nuevo eV_{CPD} , como antes de conectarlos y el capacitor se descarga. Por lo tanto, para determinar el CPD , es necesario determinar la tensión necesaria para descargar el capacitor sin tener que determinar su carga o capacidad. Para ello, se utiliza un capacitor variable en los modernos arreglos de sonda Kelvin. Se forma por un electrodo vibrante, que puede ser una malla de metal o simplemente una hoja de metal. La mayoría de las veces es impulsado por técnicas electromecánicas o piezoeléctricas, que proporcionan un control preciso de la distancia entre el electrodo y la muestra. Los cambios de la capacidad resultante inducen cambios correspondientes en la carga del capacitor

y, por consiguiente, una corriente AC en el circuito externo. Esta corriente puede ser cero si y sólo si el condensador está descargado, lo que se logra cuando la tensión externa es igual y opuesta en señal al V_{CPD} . Así, el V_{CPD} se encuentra fácilmente, incluso automáticamente, determinando la polarización DC externa, que anula la corriente AC externa.

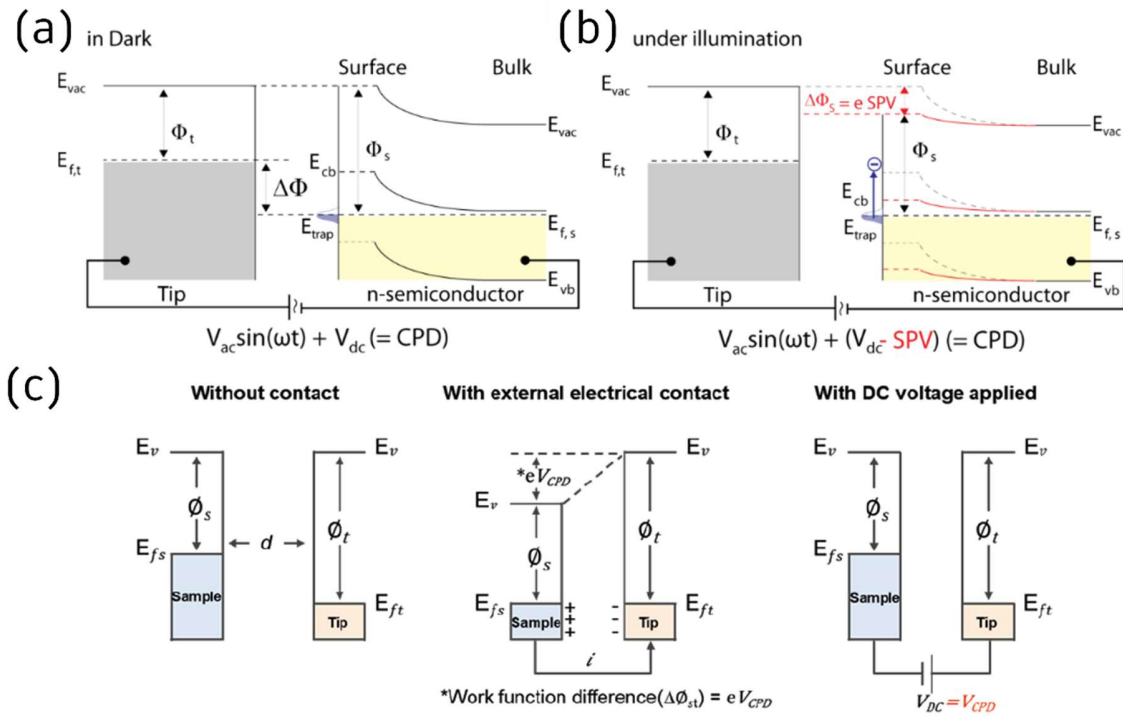


Figura 2.27. Esquema del diagrama de bandas para la medición de SPV con la punta metálica cercana a un semiconductor tipo n en oscuridad (a) y en iluminación (b), mientras el CPD es anulado por un voltaje DC externo. En iluminación el nivel de energía del vacío local es desplazado hacia abajo y es detectado como una disminución del CPD o de la función de trabajo, lo que resulta en un SPV negativo. $E_{f,t}$ y $E_{f,s}$ son los niveles de energía de Fermi de la muestra y de la punta metálica, respectivamente. El desplazamiento de la función de trabajo $\Delta\Phi_s$, bajo iluminación, es igual al SPV. (c) Diagrama de niveles de energía de dos materiales con diferente función de trabajo representando la punta metálica Φ_t y la muestra Φ_s . A la izquierda, muestra y punta separadas una distancia d sin conexión eléctrica, mostrando el desfase de los niveles de Fermi, $E_{f,t}$ y $E_{f,s}$. En el centro, el contacto eléctrico entre la punta y la muestra induce un alineamiento de los niveles de Fermi mediante un flujo de carga i , lo que induce un desplazamiento en el nivel de vacío y la diferencia de potencial de contacto V_{CPD} . A la derecha, la aplicación de una polarización DC, V_{DC} anula el V_{CPD} . Tomada de Henning y colaboradores [109]

Decaimiento de SPV transitorio.

El trabajo pionero de Lagowski y colaboradores [110] introdujo un prometedor método sin contacto basado en el SPV transitorio. La carga superficial asociada con los estados superficiales generalmente crea una barrera potencial para la mayoría de los portadores, figura 2.28 (a). Como ejemplo, en los semiconductores tipo n, los portadores minoritarios fotogenerados, huecos, se acumulan en la superficie, mientras que los electrones se viajan hacia el bulto. Como resultado, se crea un fotovoltaje superficial, δV_s , que reduce la altura de la barrera potencial ($V_s - \delta V_s$) de su valor de equilibrio (V_s), ver figura 2.24. Los huecos acumulados pueden quedar atrapados en los estados superficiales, reduciendo así la carga superficial [111]. La superficie libre de un semiconductor puede ser vista como un capacitor cargado, donde las cargas atrapadas en los estados superficiales son equilibradas por una región de agotamiento superficial adyacente. Una corriente directa a través de un capacitor no se puede mantener durante mucho tiempo, pero se puede obtener una corriente transitoria mediante la descarga del capacitor o descargando las trampas superficiales y el seguimiento de la respuesta transitoria se hace a través de la sonda Kelvin para no perturbar el estado eléctrico del material.

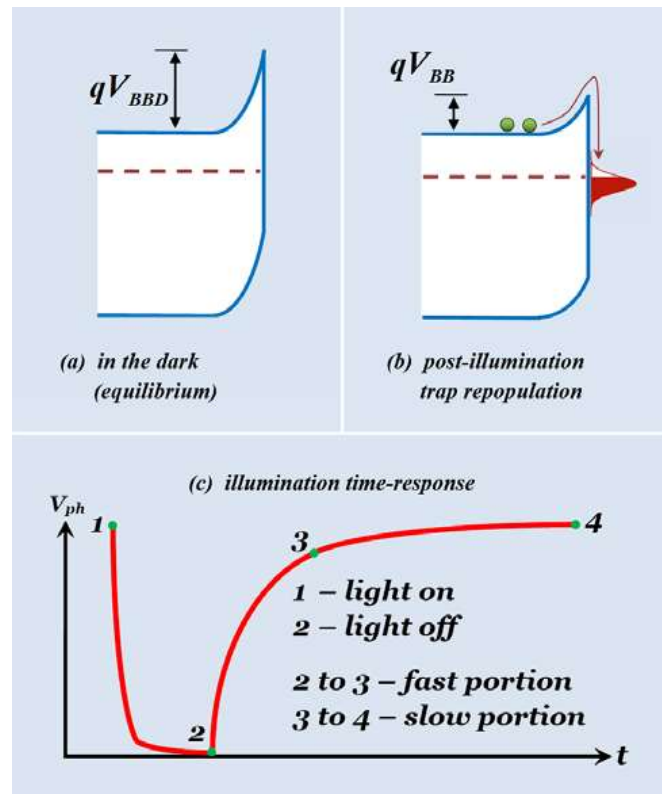


Figura 2.28. (a) Diagrama de banda de un semiconductor tipo n con superficie agotada en oscuridad, antes de la irradiación. Los electrones atrapados repelen los electrones móviles creando un campo eléctrico y doblando las bandas. (b) Un perfil Gaussiano dibujado en la superficie representa la distribución de energía de los estados superficiales que es ocupado por electrones atrapados. Después de la irradiación con fotones de energía mayor que la brecha de banda, la trampa está parcialmente deshabitada, el campo eléctrico es más pequeño, así como la curvatura de la banda. Se muestra que los electrones atraviesan la barrera generada por la distribución de cargas desde la banda de conducción a la superficie para repoblar las trampas. (c) La respuesta temporal del fotovoltaje. Tomada de Turkulets y Shalish [112]

La absorción de fotones se puede utilizar para liberar los estados superficiales, excitando los electrones de las trampas superficiales a la banda de conducción ver figura 2.28 (b). El voltaje creado por la separación de carga se reduce por el fotovoltaje, en lugar de un voltaje aplicado externamente. Después de que la luz se apaga, el fotovoltaje gradualmente disminuye a cero a medida que los portadores de carga vuelven a las trampas superficiales. Puesto que la excitación se llevó a cabo por fotones energéticos, el proceso es mucho más rápido que el proceso de repoblación que tiene lugar en oscuridad disipando energía equivalente a fotones con energía ordenes de magnitud menor [112]. Además, el proceso de repoblación típicamente lento puede componerse de dos etapas, una fase corta y rápida seguida de una fase lenta y larga, ver figura 2.28 (c). El tiempo de vida de los decaimientos correspondientes a la repoblación de las trampas superficiales, se ha calculado para las gráficas V vs t , como el de la figura 2.28 (c), al ajustar una función doble exponencial con dos constantes de tiempo, ecuación (2.19) [113]:

$$\Delta V(t) = \Delta V_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2.19)$$

Donde τ_1 y τ_2 son constantes de tiempo de relajación. Las dos constantes de tiempo corresponden a dos mecanismos diferentes de recombinación. La constante de tiempo corta τ_1 es un proceso rápido en el que los electrones fotogenerados en la banda de conducción se recombinan con los huecos fotogenerados en la banda de valencia. La segunda, que es más larga, τ_2 se atribuye a la recombinación relacionada con defectos [113].

2.4.3 Corriente limitada por carga espacial (SCLC)

Cuando se aplica un voltaje en oscuridad lo suficientemente alto a través de un dispositivo de un solo portador de carga, la corriente estará dominada por la deriva de un solo tipo de portador y, bajo ciertas condiciones (especialmente una densidad de dopaje muy baja), se dice que la corriente está limitada por carga espacial. Esta medición de corriente limitada por carga espacial (SCLC) es un método conveniente y popular para determinar la movilidad de los portadores de carga en una película delgada semiconductor, ya que la medición es simple de realizar. Los dispositivos utilizados para las mediciones de SCLC tienen una arquitectura similar a la de los dispositivos fotovoltaicos y diodos emisores de luz, lo que permite la determinación de la movilidad de los portadores de carga a partir de un dispositivo con un grosor de película similar, microestructura interna similar y contactos similares.

Los dispositivos de un solo portador utilizados para medir SCLC constan de un semiconductor colocado entre dos electrodos. Cuando se forma una interfaz entre un metal y un semiconductor intrínseco para extraer carga, el valor de la función de trabajo del metal, o la energía del nivel de Fermi del metal (E_{Fmetal}), es aproximadamente igual a la energía de la banda de conducción o la energía del borde de la banda de valencia (si esto no se cumple es posible que se genere una barrera eléctrica), dependiendo del tipo de portador que se inyecten en el semiconductor (electrones o huecos) desde el metal, formando una capa de carga espacial negativa o positiva en la interfaz (en la figura 2.29 (a) se muestra el acoso de electrones). Esto sucede para equilibrar el nivel de Fermi a lo largo de la interfaz. La extensión de la región de carga espacial debido a esta inyección de portadores de carga está gobernada por la longitud de apantallamiento de Debye (ver figura 2.29). Se define la interfaz entre un metal y un semiconductor como se muestra en la figura 2.29, como un contacto óhmico.

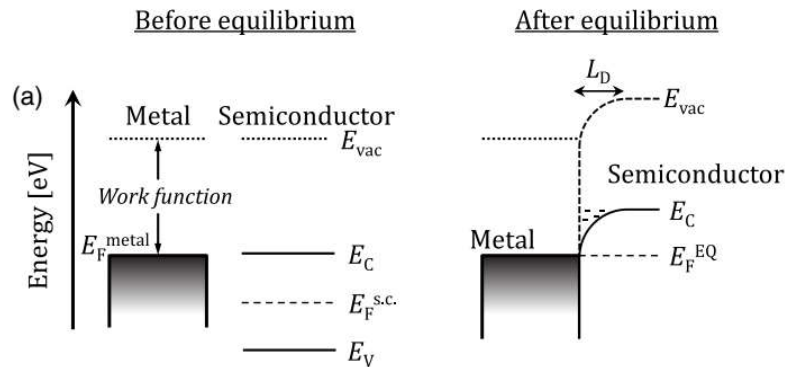


Figura 2.29. Interfaz metal/semiconductor antes y después del equilibrio con perfecta alineación de borde de la E_C con el $E_{F,metal}$. La profundidad de la región de carga espacial, definida como la longitud de Debye se muestra. Tomada de Rhor y colaboradores [114].

Para crear un dispositivo de un solo portador, se pueden unir dos interfaces metal/semiconductor en una estructura tipo sándwich. La figura 2.30 (a) muestra los diagramas de bandas de una interfaz metal/semiconductor/metal en equilibrio termodinámico. Para un dispositivo de un solo portador, siempre que el espesor del semiconductor sea menor al doble de la longitud de Debye, las regiones de carga espacial de ambos contactos se superponen, provocando un aumento en la densidad de carga general (figura 2.30 (a)). Bajo estas condiciones, la densidad de portadores de carga supera la densidad de portadores intrínseca $n > n_i$, por varias órdenes de magnitud a lo largo de la longitud completa del dispositivo, y dado que la mayoría de estos portadores de carga inyectados residen cerca de las interfaces, la densidad de portadores de carga será altamente no uniforme. Por lo tanto, los dispositivos de un solo portador están completamente gobernados por la carga espacial y la corriente se dice que está limitada por carga espacial.

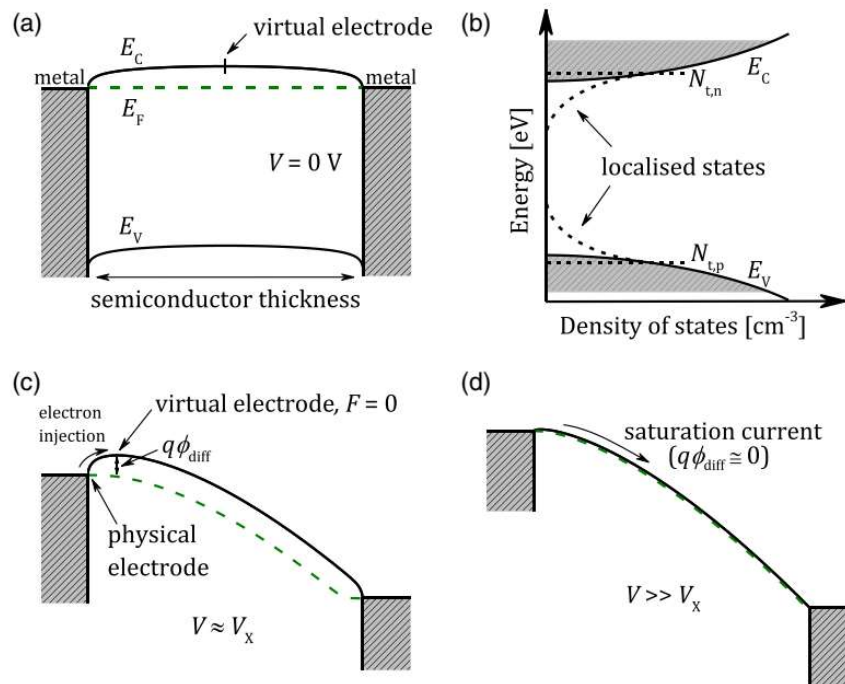


Figura 2.30. (a) Diagramas de nivel de energía de un dispositivo de solo electrones en equilibrio mostrando la posición del electrodo virtual con líneas sólidas en negro, que corresponden a los bordes de las bandas de conducción y valencia, y la línea verde discontinua es el nivel de energía de Fermi del semiconductor. b) Densidad de estado de los semiconductores estudiados con trampas (N_t es la densidad de trampas). c) Nivel de energía bajo un voltaje aplicado moderadamente, $V \approx V_x$, donde V_x es el voltaje tal que inicie la corriente de deriva. El electrodo virtual se mueve hacia el electrodo físico. d) A un gran voltaje aplicado ($V \gg V_x$) la densidad del portador se satura en todo el dispositivo. Tomado de Rhor y colaboradores [114].

Cuando se aplica un voltaje pequeño a través de un dispositivo de un solo portador intrínseco y simétrico (figura 2.30 (a)), se observa un comportamiento lineal $J-V$. Esta corriente no se debe a la densidad de portadores intrínseca, sino más bien a la densidad de portadores de equilibrio en el centro del dispositivo [115] y, por lo tanto, no es una corriente óhmica real a pesar de ser una función lineal [116]. Aquí es importante mencionar una barrera adicional para el flujo de electrones, denominada barrera de difusión interna, $q\phi_{diff}$, que se define como la diferencia energética entre el borde de la banda de conducción y el nivel de Fermi (ambos del semiconductor) en el electrodo virtual, que es el punto donde el campo eléctrico de las zonas de agotamiento desaparece, figura 2.30 (c), finalmente esta barrera está relacionada con la cantidad de dopaje del semiconductor. Este comportamiento lineal en la curva $J-V$ se observa hasta la condición en la que el electrodo virtual se mueve al electrodo físico en la frontera del dispositivo (ver figura 2.30 (c)) [114]. Dado que la condición para que se observe esta corriente lineal es cuando se mueve el electrodo virtual, denominamos a la corriente como corriente de electrodo móvil (ME). En el caso de un dispositivo de solo electrones, donde solo se

investiga el transporte de electrones, la ecuación ME se da por la ecuación (2.20), que es una función lineal entre la densidad de corriente y el voltaje:

$$J = 4\pi^2 \frac{k_B T}{q} \mu_n \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V}{L^3} \quad (2.20)$$

donde $k_B T$ es la energía térmica, q es la carga elemental, μ_n es la movilidad de electrones (independiente de la densidad de portadores de carga y el campo eléctrico), ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ_r es la permitividad relativa, V es el voltaje aplicado (hasta alrededor de 0.1 V) y L es el grosor del semiconductor. Dado que se conoce la temperatura, la permitividad relativa y el grosor de la muestra, la ecuación ME (2.20) puede, en principio, ajustarse al régimen de bajo voltaje y extraer la movilidad.

Cuando se aplica un voltaje lo suficientemente alto a través de un dispositivo de un solo portador, de modo que el electrodo virtual coincide con el electrodo físico, $q\phi_{diff}$ será aproximadamente cero (figura 2.30 (d)) y la corriente a través del dispositivo estará principalmente gobernada por deriva. La corriente en este caso suele describirse mediante la ley Mott-Gurney (MG), que, en el caso de un dispositivo de solo de electrones, se expresa como [117],

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{L^3} \quad (2.21)$$

La movilidad de los portadores de carga electrónica, en principio, se puede conseguir ajustando la ley MG (ecuación (2.21)) a la curva J - V obtenida de la medición SCLC en la región donde $J \propto V^2$, es decir, en el régimen MG. Sin embargo, la ley MG solo es aplicable si varias suposiciones son ciertas: (i) la concentración intrínseca de portadores de carga es despreciable cuando fluye corriente, lo que significa que la corriente será gobernada principalmente por la densidad de portadores de carga en equilibrio y los portadores inyectados debido a un voltaje aplicado, (ii) los dos contactos deben ser ohmicos y los portadores de carga siempre serán capaces de entrar o salir del dispositivo, i.e. los metales actúan como reservorios de carga, (iii) la densidad de corriente está gobernada solo por deriva.

A medida que aumenta el voltaje aplicado, también aumenta la cantidad de portadores de carga inyectados, y cada vez más trampas se llenan con portadores. El voltaje en el cual todas las trampas están llenas se conoce como el límite del voltaje de llenado de trampas (V_{TFL}). La movilidad de los portadores de carga y las características de la curva J - V cambian dramáticamente más allá del V_{TFL} . La densidad de trampas se puede extraer de la gráfica J - V en una escala log-log. El enfoque más común es calcular la densidad de trampas a través del V_{TFL} :

$$V_{TFL} = \frac{qn_t L^2}{2\epsilon} \quad (2.22)$$

Donde n_t es la densidad de trampas. Esta fórmula se puede derivar fácilmente bajo la suposición de que la cantidad de trampas es mayor que el número de cargas libres. La mayoría de los trabajos eligen el voltaje del punto de cruce entre la tangente de voltaje de baja tensión con una pendiente de 1 y la tangente del régimen limitado por trampas con una pendiente >2 , como lo describen las ecuaciones (2.20) y (2.21) en los regímenes de bajo y alto voltaje como se muestra en la figura 2.31.

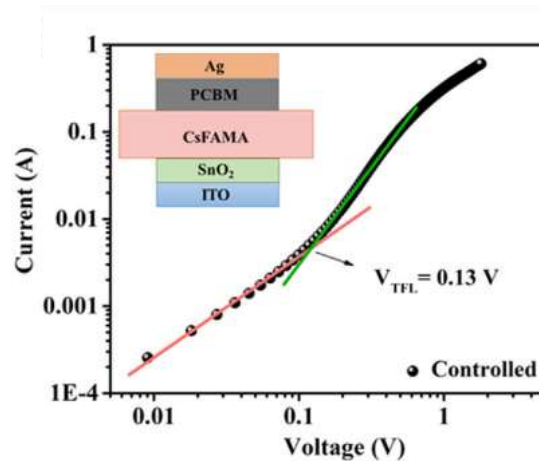


Figura 2.31. Ejemplo de mediciones de SCLC de un dispositivo de solo electrones (en el recuadro se muestra la estructura del dispositivo). Se observa el cambio de pendiente en el punto V_{TFL} . Tomado de Hu y colaboradores [118].

2.4.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se posiciona como un método extremadamente valioso para analizar los distintos procesos internos que inciden en el rendimiento de un dispositivo fotovoltaico. Este enfoque de caracterización implica un procedimiento experimental donde una pequeña perturbación sinusoidal interactúa con el voltaje (DC) del dispositivo, y se registra la corriente sinusoidal en relación con la frecuencia de modulación. En el marco de un experimento de impedancia, la respuesta de la corriente eléctrica se presenta en forma de una onda sinusoidal a la misma frecuencia de la perturbación, lo que indica un desfase (φ). Este desfase es el resultado de los procesos eléctricos internos que tienen lugar en el material afectado. [119]. La figura 2.32 muestra la señal característica de voltaje y corriente de un experimento de impedancia.

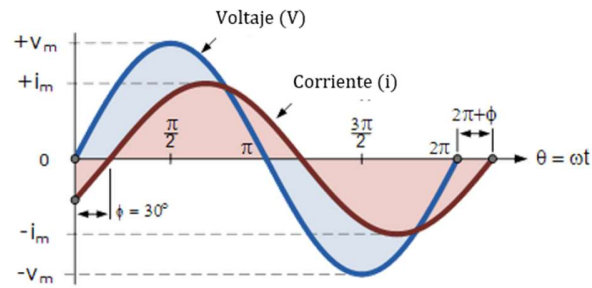


Figura 2.32. Respuesta sinusoidal de corriente en un sistema lineal, en este ejemplo la fase entre la señal del voltaje y la corriente es de $\Phi = 30^\circ$ tomada de Ramos, 2018 [119].

De manera general, la metodología de EIS implica la evaluación de una corriente eléctrica alterna (AC) denominada $I(\omega)$, a una frecuencia angular específica ω . Aquí, la frecuencia angular (ω) se caracteriza como $\omega = 2\pi f$ ($rad\ s^{-1}$), siendo f la frecuencia en hertz. Esta medición se realiza al aplicar un voltaje alterno, $V(\omega)$, al sistema. Las definiciones del voltaje aplicado y la respuesta de la corriente eléctrica detectada se encuentran en concordancia con el modelo que se presenta a continuación:

$$V(\omega) = V_0 \cos(\omega t) \quad (2.23)$$

$$I(\omega) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (2.24)$$

En el contexto de este análisis, es esencial que tanto la corriente como el voltaje exhiban ciertas características particulares. Son amplitudes complejas que surgen de una perturbación sinusoidal de corriente alterna, y hay que destacar que la intensidad de esta perturbación es pequeña comparada con el voltaje de corriente continua [120] Al considerar la ley de Ohm, la impedancia se conceptualiza de la siguiente manera:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)} \quad (2.25)$$

Se requieren perturbaciones en el voltaje alterno de pequeña escala para lograr una impedancia lineal, es decir, la relación entre $I(\omega)$ y $V(\omega)$ debe ser lineal en ambas direcciones, cumpliendo así con la ecuación (2.25) y asegurando que Z sea independiente de la amplitud. Dado que la impedancia es una magnitud compleja, el uso de la función coseno, como una variante de la función exponencial con argumento imaginario, facilita una representación más simple de las magnitudes involucradas y de la fase de respuesta del sistema. Por lo tanto, la relación (2.25) puede ser expresada en términos de Z_0 y la fase φ a través de la ecuación (2.26):

$$Z = \frac{V_0}{I_0} e^{-i\varphi} = Z_0 e^{-i\varphi} \quad (2.26)$$

Así pues, con ayuda de la fórmula de Euler es posible descomponer la impedancia en dos componentes, una real y una imaginaria.

$$Z = Z_0 e^{-i\varphi} = Z_0 \cos(\varphi) - Z_0 i \sin(\varphi) \quad (2.27)$$

Aunque la dependencia de la frecuencia no es evidente en la ecuación (2.27), hay que destacar que la impedancia la influye. Durante una medición de impedancia, se busca idealmente mantener el sistema en un estado estable mediante la imposición de restricciones como corriente continua (DC), intensidad de iluminación, entre otros. La magnitud $Z(\omega)$ se mide mediante un barrido que abarca un amplio rango de frecuencias, desde MHz hasta mHz. La representación principal de la impedancia se logra a través de dos diagramas principalmente:

- Diagrama de Bode: Representa el módulo de Z y fase en función de la frecuencia.
- Diagrama de Nyquist: Representa la componente real de la impedancia en el eje de las abscisas y la componente imaginaria de la impedancia en el eje de las ordenadas.

La técnica exhibe semiarcos de circunferencia distintivos en los diagramas de Nyquist, indicativos de procesos iónicos o electrónicos con distintos tiempos característicos. Para desentrañar los procesos físicos subyacentes en un espectro de impedancia, es necesario ajustarlo a un circuito equivalente que simule los procesos internos inherentes al comportamiento eléctrico de una muestra. Esta tarea se lleva a cabo mediante el uso de software especializado, siendo Zview (Scribner) el paquete más comúnmente empleado. Los componentes de este circuito incluyen elementos eléctricos como resistencias, capacitores e inductores dispuestos en serie o en paralelo, generando así una respuesta en impedancia que concuerda con los espectros obtenidos [119].

2.4.5. EIS en celdas solares de estado sólido

En dispositivos como las celdas solares, la dinámica del transporte y recombinación de cargas da lugar a un patrón distintivo en el espectro de Nyquist conocido como el modelo de línea de transmisión (TL), empleado en DSSC y en celdas solares de estado sólido. El modelo TL se describe como una línea recta asociada al transporte de carga, seguida por un arco de circunferencia a frecuencias bajas vinculada a la recombinación.[120]

La representación gráfica de la figura 2.33 (a) exhibe un espectro de impedancia característico derivado de un experimento de EIS realizado en una SSSC con arquitectura mesoporosa. En este gráfico, los datos experimentales se presentan con puntos, mientras que la línea continua representa el ajuste. Uno de los modelos usados para ajustar los espectros de impedancia obtenidos en estas celdas solares está en la figura 2.33 (b). Este modelo incluye un circuito equivalente con una resistencia en serie (R_s) y dos elementos "RC" dispuestos en serie, donde R representa la resistencia, C la capacitancia, y CPE un elemento de fase constante.

El espectro de impedancia está formado básicamente por dos arcos de circunferencia, uno a altas frecuencias (valores pequeños de Z') y uno a bajas frecuencias (valores grandes de Z'). Los elementos del circuito equivalente para ajustar los datos de manera experimental son:

- R_s es la resistencia en serie atribuida a los cables y a los contactos que colectan los portadores de carga.
- El primer arco (región de altas frecuencias) corresponde a la resistencia a la recombinación R_{rec} , en las fronteras del material absorbedor con las capas de los materiales transportadores de los portadores de carga (ETM y HTM) en paralelo con la capacitancia química del TiO_2 , que en estos casos es el ETM.
- El segundo arco, correspondiente a la región de bajas frecuencias, es atribuido a los procesos de transporte lentos, como los asociados a portadores iónicos o a la resistencia de transporte de carga dentro del HTM conectado en paralelo con su capacitancia química de este material.

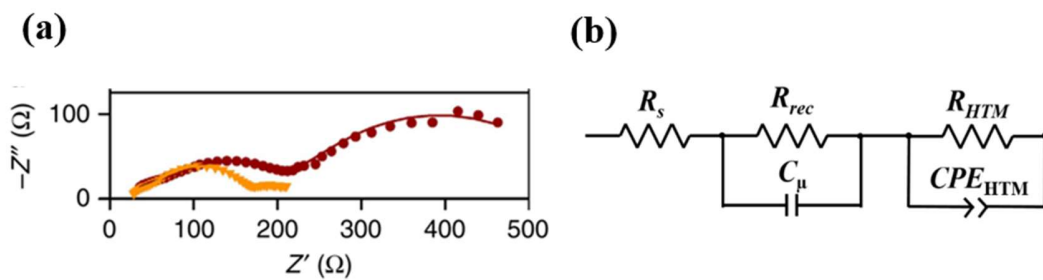


Figura 2.33. (a) Gráficas de Nyquist de una SSSC con dos voltajes DC aplicados. Se observa la presencia de dos semicírculos. Tomada de Kim y colaboradores [121]. (b) Circuito equivalente de las gráficas de Nyquist.

La constante de tiempo de un elemento RC, representado por la capacitancia y la resistencia en paralelo, se define como $\tau = R \cdot C$. En el contexto de la impedancia, que surge al aplicar una perturbación sinusoidal en función de la frecuencia, es posible identificar las constantes de tiempo asociadas a los procesos que tienen lugar en el material perturbado. Se logra distinguir fenómenos eléctricos e iónicos, así como procesos interfaciales y eventos inherentes a las capas internas de la celda solar.

2.5 Otros modificadores interfaciales en celdas solares de Sb_2S_3

La transferencia de carga interfacial desempeña un papel crucial en el desarrollo de celdas solares altamente eficientes. Para la ingeniería interfacial en celdas solares basadas en antimonio, se requiere el uso de una capa intermedia tóxica de CdS en la interfaz del material ETM/absorbedor, dado que éste actúa como centro de nucleación para el posterior crecimiento del Sb_2S_3 . En los trabajos del grupo del IER y en colaboración con otros tesisistas, se diseñaron e implementaron estrategias para

eliminar esta capa, entre ellas, el uso de nanocarbono, bicapas de óxidos metálicos y capa interfacial de ZnS [23], [24], [25]. En las siguientes secciones se resume el alcance de estas estrategias, donde colaboré activamente, pero que algunas fueron el tema de tesis de otras compañeras. La tesis documenta en mayor detalle la modificación con TiCl_4 .

2.5.1 Nanoestructuras de carbono

Se propuso un enfoque amigable con el medio ambiente para la ingeniería interfacial en celdas solares planas de Sb_2S_3 , utilizando nanocintas basadas en grafeno. Desarrollamos una eficiente capa intermedia basada en grafeno y grafeno dopado con azufre para celdas solares planas de Sb_2S_3 a través de una reacción hidrotermal de una sola etapa. El proceso de dopaje con azufre no sólo incorpora azufre en la red de carbono, sino que también mejora la eliminación de grupos funcionales de oxígeno en las láminas de nanocintas de grafeno, modificando así sus propiedades optoelectrónicas. Tanto las películas con nanocintas de grafeno (GNR) como las de grafeno dopadas con azufre (S-GNR) se incorporaron como capas interfaciales entre las películas de TiO_2 y Sb_2S_3 en las celdas solares planas de Sb_2S_3 . Esto condujo a un rendimiento fotovoltaico mejorado de hasta un 4.1%, lo que implica un aumento del 25% en comparación con el 3.2% del dispositivo de control. Las mediciones de sonda de Kelvin y voltamperometría cíclica (C-V) revelaron que la mejora estaba relacionada con el voltaje de contacto superior debido a la menor función de trabajo de las capas intermedias basadas en grafeno, junto con una transferencia de carga interfacial en cascada adecuada. La espectroscopía de SPV transitoria y las espectroscopias de intensidad modulada por fotocorriente y fotovoltaaje (IMVS e IMPS, respectivamente) también demostraron que la presencia de estas capas intermedias disminuyó el tiempo de transporte de electrones y suprimieron la formación de estados interfaciales, lo que a su vez redujo las vías de recombinación interfacial, mejorando el rendimiento de los dispositivos fabricados. Estos hallazgos muestran un potencial prometedor para las nanocintas basados en grafeno como capas intermedias respetuosas con el medio ambiente para dispositivos optoelectrónicos basados en antimonio y reduciendo el uso de materiales tóxicos como las películas de CdS. La figura 2.34 muestra los principales resultados de este trabajo.

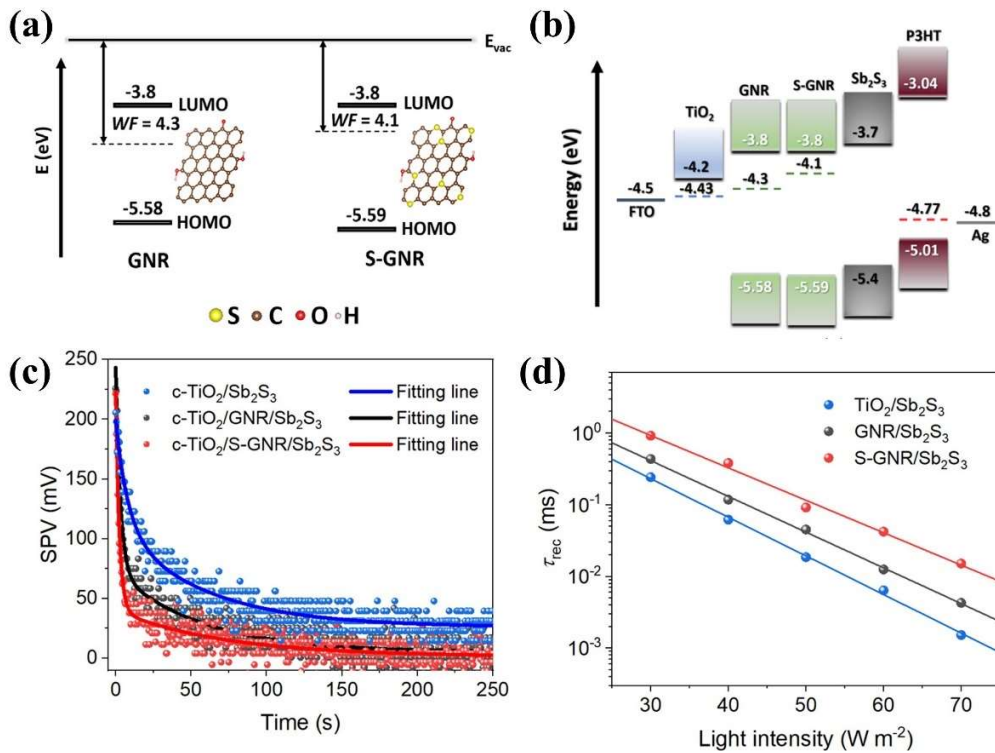


Figura 2.34. (a) Diagrama de energías esquemático de las láminas de GNR y S-GNR, incorporando la correspondiente función de trabajo y la posición HOMO/LUMO. (b) Diagrama de niveles de energía de la configuración típica de la celda solar, incluidas las diferentes capas de grafeno y los valores de la función de trabajo (líneas discontinuas). (c) Decaimiento del SPV con el ajuste correspondiente (líneas continuas) de los tres dispositivos bajo iluminación de súper-brecha de banda prohibida, es decir, 690 nm. (d) Tiempo de recombinación de electrones (τ_{rec}) determinado por las mediciones de IMVS con luz de 627 nm para las celdas solares de Sb₂S₃ con y sin las intercapas de carbono. [23]

2.5.2 Bicapa de óxidos metálicos como ETM

Las bicapas de óxidos metálicos están ganando popularidad como materiales alternativos de transporte de electrones debido a su fácil procesamiento y la capacidad de ajustar el alineamiento de las bandas de energía en cascada. Se sintetizó un ETM funcional de doble capa mediante la combinación de sol-gel y la hidrólisis de TiCl₄ para la deposición de la capa ZnO y TiO₂, respectivamente [24] El estudio analizó las ventajas de utilizar una bicapa de ZnO/TiO₂ como ETM en celdas solares de Sb₂S₃ empleando diversas técnicas de caracterización. Este trabajo encontró que la bicapa ZnO/TiO₂ tenía una superficie más lisa y una menor rugosidad que las películas ZnO y TiO₂ individuales. Además, se observó una mejora de la uniformidad y homogeneidad de la distribución de la bicapa. El dispositivo campeón que utiliza la bicapa ZnO/TiO₂ como ETM alcanzó una PCE de 5.08%, que es significativamente mayor que la obtenida con celdas de ZnO (0.15%) y TiO₂ (3.84%)

por separado. La mejora del PCE se atribuyó a una disminución de las resistencias parasitarias, una mejor inyección de carga y una menor recombinación electrones en la interfaz ETM/ Sb_2S_3 . Las mediciones del SPV mostraron que la bicapa de ZnO/TiO_2 promueve una inyección de fotoelectrones más favorable del Sb_2S_3 a esta capa en comparación con las capas de ZnO y TiO_2 individuales, figura 2.35 (a). Esto sugiere que la bicapa mejora la separación de las cargas generadas en el material absorbedor, lo que contribuye a una mayor eficiencia de generación y transporte de corriente en las celdas solares de Sb_2S_3 . Las mediciones de EIS revelaron una reducción significativa de las pérdidas parasitarias y un aumento de la resistencia a la recombinación en la interfaz ETM/ Sb_2S_3 cuando se utilizaba la bicapa ZnO/TiO_2 . La dependencia del V_{oc} con la intensidad de la luz reveló que el proceso de recombinación en los dispositivos con bicapa se rige por fenómenos dependientes de la luz, lo que indica una mejor cobertura superficial de los ETMs. Los valores del factor de idealidad del diodo (n) fueron más bajos para los dispositivos con bicapa en comparación con el dispositivo ETM individual, lo que indica una recombinación reducida. Además, el estudio de Ishaq y colaboradores [11], que mostró un mejor rendimiento fotovoltaico utilizando capas compactas de TiO_2 dopadas con Zn, sugiere que la presencia de ZnO pudiera incluso dopar la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$. La figura 2.35 presenta las principales técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación.

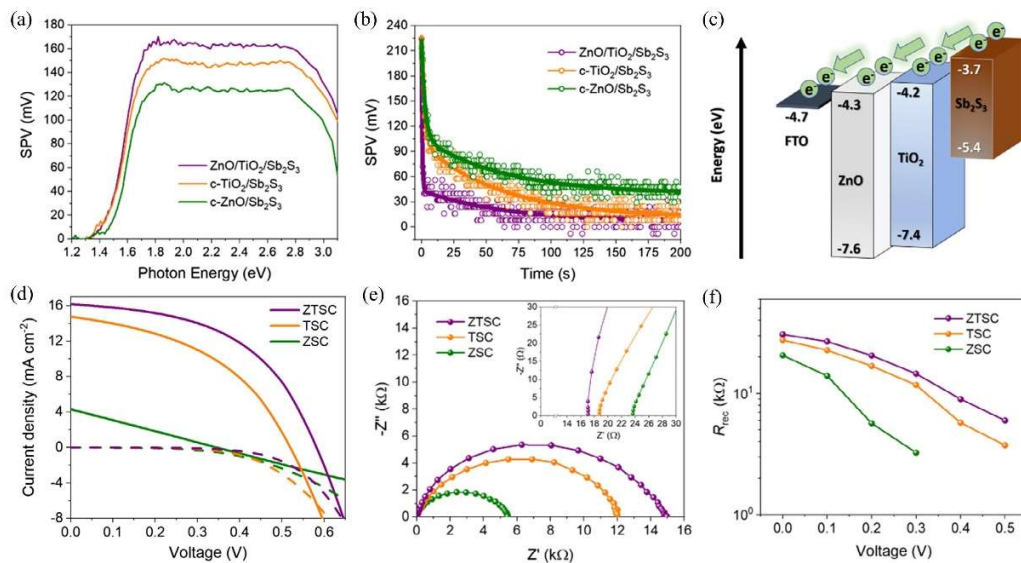


Figura 2.35. a) Espectros de SPV y b) espectros de SPV transitorio de los sistemas $\text{ZnO}/\text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ y $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$. c) Esquema de alineación de bandas del sistema de doble capa. (d) Curvas J-V bajo iluminación (línea sólida) y oscuridad. (e) Gráficos de Nyquist (en el recuadro: vista ampliada en la región de alta frecuencia) y f) resistencia de recombinación extraída de los gráficos de Nyquist en función de la polarización aplicada en celdas solares planas de Sb_2S_3 basadas en ETM de ZnO , TiO_2 y ZnO/TiO_2 , etiquetados como ZSC, TSC y ZTSC, respectivamente [24].

2.5.3 Capa interfacial de ZnS

Este trabajo se centró en la introducción de una capa delgada de ZnS, obtenida mediante el método de SILAR, entre el TiO₂ y el Sb₂S₃ procesado hidrotermalmente para la fabricación de celdas solares de Sb₂S₃[25]. El espesor pequeño de la capa interfacial de ZnS, con un tamaño de aproximadamente 2.2 nm, es crucial en las celdas solares de Sb₂S₃ debido a que el ZnS constituye una barrera para los electrones, dado que su posición de banda de conducción es más alta que la del Sb₂S₃.

La optimización del grosor de la capa intermedia de ZnS indujo cambios en la orientación cristalina y morfología de las películas de Sb₂S₃. Como se observa en los patrones de difracción de rayos X (figura 2.36 (a)), la incorporación de ZnS modifica la orientación cristalina del Sb₂S₃, favoreciendo los planos (103), en contraste con la orientación preferida (200) observada en el TiO₂ puro. Está reportado que el depósito hidrotermal del Sb₂S₃ influye en la orientación de esta película [39], debido a que la nucleación y crecimiento de sus cristales es más controlado (en comparación con otros métodos de depósito en solución). Adicionalmente la estructura cristalina del sustrato sobre el que se deposita el Sb₂S₃ influye importantemente ya que el sustrato es capaz de impactar en el crecimiento preferencial del Sb₂S₃. Por otra parte, la afinidad química entre los calcogenuros (Sb₂S₃ y ZnS) es importante para el crecimiento de películas policristalinas de Sb₂S₃. Los dispositivos campeones que incorporan la capa interfacial de ZnS demostraron una notable mejora en la PCE, mejorando del 3.42% (con TiO₂ original) al 5.01%, indicando una mejora general en el rendimiento.

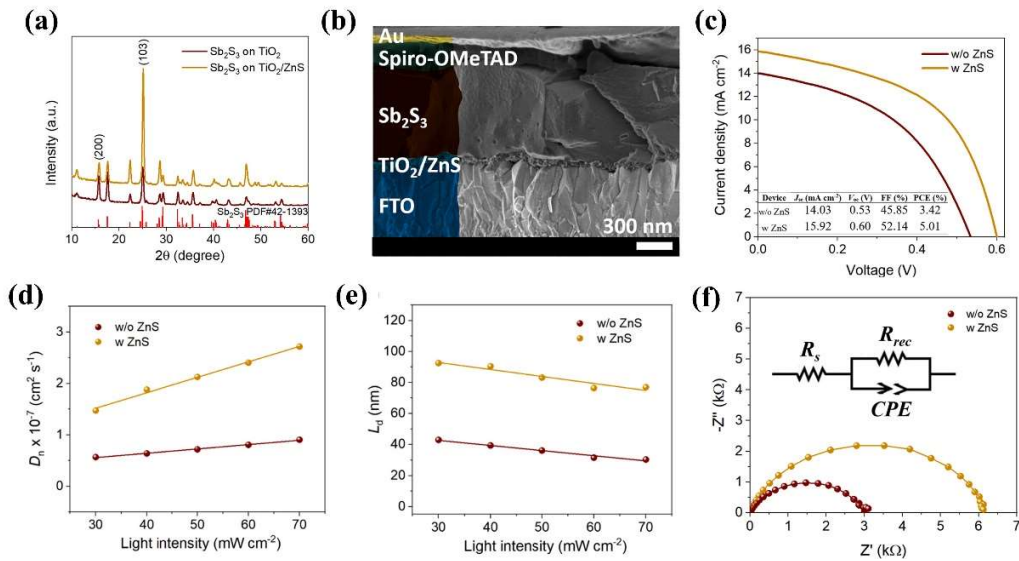


Figura 2.36. (a) Patrón de XRD de Sb₂S₃ crecido en películas de TiO₂ puro y TiO₂/ZnS. (b) Imagen de FSEM del dispositivo típico con la capa interfacial de ZnS. (c) Curva J - V con los parámetros fotovoltaicos de la celda solar de Sb₂S₃ campeona con y sin la capa interfacial de ZnS. (d) Coeficiente de difusión y (e) longitud de difusión de electrones como función de la intensidad de la luz para dispositivos con y sin la capa interfacial de ZnS. (f) Gráfico de Nyquist y el circuito equivalente correspondiente de las celdas solares de Sb₂S₃ basados en el TiO₂ puro y con la capa interfacial de ZnS. [25]

Los parámetros fotovoltaicos mejorados sugieren una transferencia de electrones más eficiente, respaldada por tiempos de transporte de electrones más cortos y una mayor densidad de corriente (J_{sc}) en dispositivos con la capa intermedia de ZnS. Los tiempos más largos de recombinación electrónica observados en las celdas solares con la capa intermedia de ZnS se atribuyen a una menor recombinación en el bulbo de Sb₂S₃ debido a la orientación cristalina y a la pasivación química en la interfaz ZnS/Sb₂S₃. Además, los valores del coeficiente de difusión en dispositivos con ZnS son aproximadamente tres veces más altos que aquellos sin ZnS, lo que indica una difusión más rápida de electrones fotogenerados hacia el sustrato FTO. Los cambios en la orientación cristalina inducidos por la capa intermedia de ZnS resultan en una longitud de difusión electrónica más larga, facilitando el transporte de carga a través del dispositivo.

Estos cambios en la orientación cristalina y morfologías de las películas de Sb₂S₃, junto con la disminución de estados trampa y una mayor resistencia a la recombinación debido a la presencia de ZnS, contribuyen colectivamente a un impacto significativo en las propiedades optoelectrónicas de los dispositivos de Sb₂S₃.

Capítulo 3. Metodología Experimental

3.1 Preparación de sustratos

A los sustratos de vidrio conductor (FTO) se les retiro una porción del recubrimiento conductor mediante un patrón de grabado selectivo con una solución acuosa de HCl diluida al 2M y polvos de zinc (Zn) para su posterior caracterización fotovoltaica. Los sustratos luego fueron lavados secuencialmente en un ciclo de ultrasonido en detergente Extran diluido en agua con agua desionizada, acetona y etanol durante 15 minutos cada etapa. Después de eso, se realizó un tratamiento UV-O₃ durante 20 minutos para remover contaminantes orgánicos.

3.2 Síntesis y depósito de la capa compacta de TiO₂

La capa compacta de TiO₂ se obtuvo a través del depósito por spin coating de la solución precursora sobre los sustratos de FTO limpios como se ha reportado previamente y se discute a continuación [122]. Brevemente, se mezclaron 2 mL de etanol reactivo con 50 µL de ácido acético y se agitaron por 5 minutos, después se agregaron 500 µL de butóxido de titanio gota a gota con su respectiva agitación por 10 minutos y posterior filtrado. Las condiciones para el spin coating fueron 3500 rpm por 40s. Después del depósito, el sustrato con el depósito de la solución precursora se almacena en aire con alta humedad (>50% RH) durante toda la noche, para conseguir la hidrólisis total del precursor del TiO₂ y una buena polimerización de la red Ti-O. La capa compacta de TiO₂ se obtiene después de sinterizar el sustrato en aire a 500 °C durante 30 minutos. Con las condiciones descritas en este apartado, el espesor de la capa compacta de TiO₂ es de aproximadamente 100 nm.

3.3 Tratamiento TiCl₄ sobre la capa compacta de TiO₂

Los sustratos con la capa compacta de TiO₂ se sumergieron en una solución acuosa de TiCl₄ 40 mM a 70°C durante 30 min. Para ello, se pegaron los sustratos a la pared de un vaso suficientemente grande y se agregaron 228 mL de agua desionizada y 1 mL de TiCl₄ gota a gota con fuerte agitación para evitar la formación de partículas grandes. Posteriormente, las muestras se lavaron abundantemente con agua DI y etanol y se secaron con N₂. Luego todas las muestras fueron sinterizadas a 450 °C durante 30 minutos en aire, de esta manera se obtiene el ETM modificado. La figura 3.1 esquematiza el tratamiento de TiCl₄.

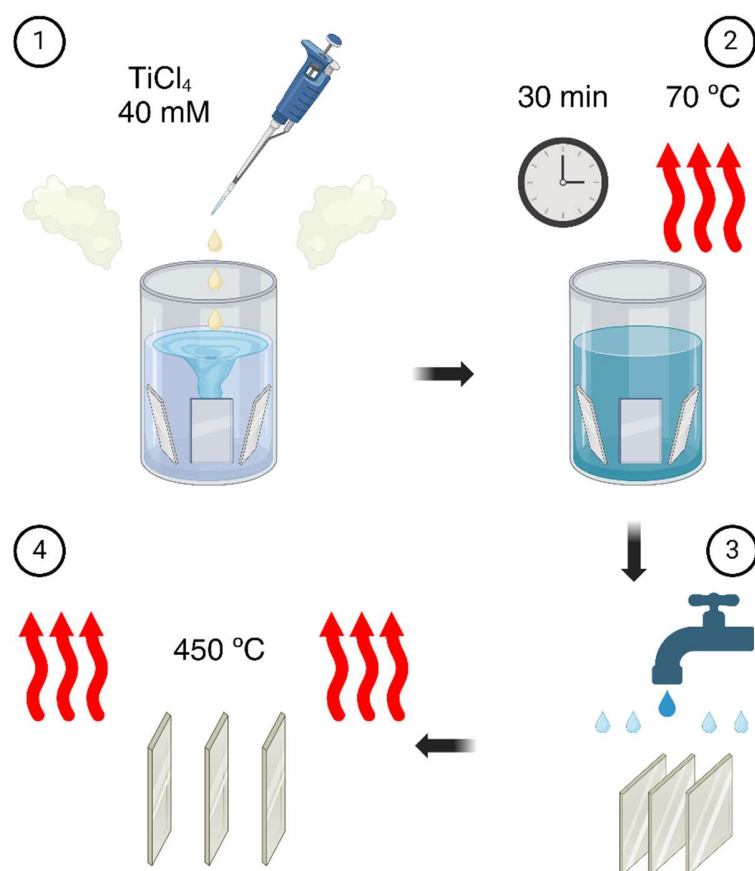


Figura 3.1. Diagrama ilustrativo del tratamiento con TiCl_4 . Etapas: **1)** Inmersión de los sustratos con la capa compacta de TiO_2 en una solución 40 mM de TiCl_4 ; **2)** calentamiento a 70°C por 30 minutos; **3)** lavado con agua destilada y **4)** calentamiento a 450°C para la sinterización del TiO_2 proveniente del TiCl_4

3.4 Depósito de películas delgadas de Sb_2S_3

Se disolvieron 2 mmoles de SbCl_3 en una mezcla de solventes compuesta de 1.8 mL de DMF y 0.2 mL de DMSO y se agitó durante 30 min. Luego, a la solución anterior se añadió otro vial con Tiourea (TU) con una relación molar SbCl_3/TU de 1:1.8, se agitó de nuevo durante 30 min y se filtró antes de usarse. La solución se depositó sobre los sustratos con el ETM, previo tratamiento UV- O_3 , a 4000 rpm durante 40 s en una caja de guantes bajo una atmósfera inerte de N_2 . Luego las muestras se colocaron en una plancha caliente durante 25 minutos a 100°C para evaporar los solventes, seguidas de un rápido calentamiento a 180°C por 2 minutos en otra plancha caliente con la finalidad de disociar el compuesto $\text{SbCl}_3\text{-TU}$ y formar el Sb_2S_3 amorfo. Posteriormente se aumentó la temperatura a 225°C y se mantuvo durante 25 minutos, esta etapa tiene como finalidad empezar la cristalización del

calcogenuro. Finalmente se incrementó la temperatura hasta 265 °C y se mantuvo por otros 10 minutos, buscando la cristalización completa y la mejor calidad de la película de Sb₂S₃. Obtenida la película, se depositó una solución compuesta de 30 mg de SbCl₃ en 1 mL de etanol por spin-coating, a 5000 rpm durante 40 s y se calentó a 100 °C durante 30 s. Es conveniente enfatizar que todos los tratamientos y depósitos se hicieron en atmósfera de N₂. En la figura 3.2 se observan las etapas del proceso de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos a base de Sb₂S₃.

3.5 Fabricación de dispositivos fotovoltaicos

Para completar la celda solar, el HTM se obtuvo al depositar por spin coating una solución de 36.6 mg de Spiro-OMeTAD en 1 mL de clorobenceno con 14.5 µL de 4-tert-butilpiridina y 9.5 µL de solución de sal de litio de bis(trifluorometilsulfonyl) amina (520 mg mL⁻¹) a 3000 rpm durante 30 s, y calentando en una plancha a 100 °C durante 5 min en atmósfera de N₂. Finalmente, una película de oro de 80 nm de espesor se evaporó térmicamente sobre el HTM.

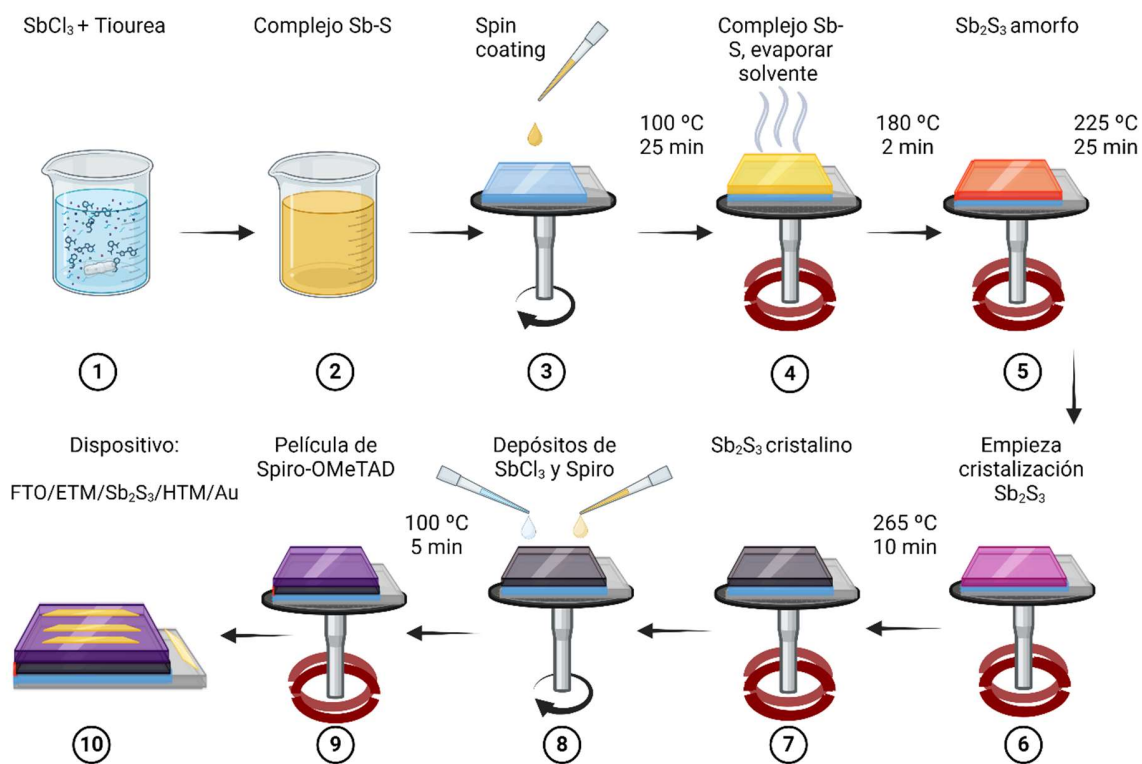


Figura 3.2. Diagrama ilustrativo del método de depósito del Sb₂S₃ y la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Etapas: **1)** mezcla de reactivos precursores del Sb₂S₃ y agitación; **2)** formación de la solución precursora del Sb₂S₃; **3)** depósito por spin coating de dicha solución; **4)** primer calentamiento a 100 °C para evaporar el DMF:DMSO y obtener la película del complejo de Sb-TU; **5)** segundo calentamiento a 180 °C para disociar el complejo Sb-TU y obtener el Sb₂S₃ amorfo; **6)** comienza la

cristalización del Sb_2S_3 con el tercer calentamiento a $225\text{ }^\circ\text{C}$; **7**) el cuarto calentamiento a $265\text{ }^\circ\text{C}$ propicia la cristalización completa del Sb_2S_3 ; **8**) depósitos por spin coating de una fina capa interfacial de SbCl_3 (para reparar defectos del Sb_2S_3) y posterior depósito del HTM Spiro; **9**) evaporar el clorobenceno con el quinto calentamiento a $100\text{ }^\circ\text{C}$; **10**) con la última etapa correspondiente a la evaporación de oro, se obtiene el dispositivo fotovoltaico, cuya arquitectura es $\text{FTO}/\text{TiO}_2/(\text{TiCl}_4)/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$. La solución del complejo Sb-S, el depósito de las capas de Sb_2S_3 y de Spiro, se hicieron en una atmosfera controlada de N_2 inerte.

3.6 Dispositivo de solo electrones

Los dispositivos de solo electrones fueron fabricados mediante la deposición del fenil-C61-ácido butírico metil ester (PCBM) sobre los sustratos con el depósito de Sb_2S_3 y posteriormente se evaporó oro, con 80 nm de espesor, como el contacto metálico para obtener el dispositivo con la configuración: $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PCBM}/\text{Au}$.

3.7 Técnicas de caracterización

3.7.1 Química, estructural y morfológica

La estructura cristalina de las películas delgadas de TiO_2 y Sb_2S_3 se determinó por XRD en la configuración de haz rasante para disminuir la interferencia de los sustratos y se utilizó un ángulo de inclinación de haz rasante de $\alpha = 0.5^\circ$. Los patrones de XRD se realizaron en un difractómetro Rigaku modelo D/MAX 2200 con una radiación $\text{CuK}\alpha_1$ con longitud de onda $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1.5406\text{ \AA}$ entre un intervalo de 2θ de 5° a 80° a temperatura ambiente con velocidad de barrido de 2°min^{-1} y un tamaño de paso de 0.02° . El voltaje del tubo del equipo Rigaku es de 40 kV con una corriente de 40 mA .

La morfología y micrografías de sección transversal de las capas de la celda solar fueron estudiadas por medio de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, JSM 7800F Jeol), a través de la detección de electrones secundarios. Para el análisis cross-view, las muestras fueron seccionadas en formas rectangulares de dimensiones de $2\text{-}3\text{ mm}$ de ancho, $4\text{-}5\text{ mm}$ de largo y 2.2 mm de alto. Las muestras se adhirieron a un portamuestras por medio de una tinta de carbono para favorecer la conducción eléctrica.

La caracterización topográfica de las películas delgadas TiO_2 se realizó mediante la microscopía de fuerza atómica (AFM) en un equipo Bruker Veeco Dimension Icon. La medición se realizó en modo ScanAsyst con una velocidad de escaneo de 0.977 Hz . La punta tenía una referencia ScanAsyst HPI en forma rectangular con un radio de $4 \pm 2\text{ nm}$. La resolución de las imágenes AFM fue de 512 o 1024 píxeles

3.7.2 Espectroscópica

Espectros de absorción, transmitancia de TiO_2 y Sb_2S_3 se obtuvieron mediante el uso del espectrofotómetro Shimadzu 3101-UV/Vis en el intervalo de 250 a 800 nm con una velocidad de 200 nm/min. Los espectros Raman se obtuvieron con el microscopio Raman Alpha Acces 300 de Witec equipado con un láser de 532 nm y un objetivo óptico de 100X. Este equipo Raman tiene una rejilla de difracción con densidad de 600 líneas/mm que presenta una resolución espectral de 3 cm^{-1} . Se analizaron las muestras utilizando FTIR, modelo IRTracer-100 de Shimadzu, equipado con un analizador ATR de cristal de diamante en el rango de $4500\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros de EIS se obtuvieron en una estación de trabajo BioLogic con multi potenciostato modelo VMP-300. Diferentes potenciales DC (de 0 a 1 V con incrementos de 0.1 V) se aplicaron mediante una perturbación de potencial AC sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencias de 1 MHz hasta 100 mHz en condiciones de obscuridad, empleando una configuración de 2 electrodos. El espectro de impedancia resultante se ajustó usando el software ZView (Scribner Associates Inc.). La espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) se realizó a temperatura ambiente (utilizando un espectrómetro -K alpha + Thermo Fisher Scientific Co.) equipado con una fuente de rayos X monocromática $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV), un cañón de inundación de doble haz para neutralizar la carga y un analizador hemisférico de doble enfoque de 180° que opera en modo de energía constante. El tamaño de punto de medición fue de $400 \mu\text{m}$ y se mantuvo a una presión base de 1×10^{-8} mbar en la cámara analítica. Se registraron espectros de alta resolución a 20 eV de energía de paso para las señales de $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$ y $\text{C}1s$ con tamaño de paso de 0.1 eV. Todos los espectros fueron procesados en el software Advantage (v5.9925) proporcionado por Thermo-Fisher Scientific Co. El ajuste de curvas se realizó con una función Voight y una línea de fondo tipo Shirley. Todos los espectros se referenciados a la C-C/C-H de la señal $\text{C}1s$ del carbono fortuito.

3.7.3 Optoelectrónica

Las curvas de corriente-voltaje de las celdas solares de Sb_2S_3 utilizando TiO_2 puro y TiO_2 tratado con TiCl_4 como ETM se midieron en condiciones de iluminación. Esto se realizó utilizando un simulador solar (Oriel Sol3A) con una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 (con espectro AM 1.5 G) a temperatura ambiente utilizando una superficie activa efectiva de 0.12 cm^2 .

Los decaimientos de las curvas de SPV se obtuvieron con un sistema de sonda Kelvin (SKP-5050) equipado con una lámpara de haluros de tungsteno y cuarzo, además de un sistema monocromático de luz (SPS040).

Las funciones de trabajo de la superficie de las películas de TiO_2 y Sb_2S_3 se obtuvieron al medir la diferencia de potencial de contacto entre las muestras y la punta de la sonda, en el sistema SKP 5050. Se utilizó como sonda de referencia una punta de oro de 2 mm con función de trabajo de 5.02 eV.

El espectro de eficiencia de conversión de fotones incidentes (IPCE) se obtuvo con un sistema Sciencetech en el rango de longitudes de onda de 300–800 nm.

Capítulo 4. Caracterización de los materiales y películas

4.1 Caracterización de las películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$

4.1.1 Estructural y morfológica

Se evaluaron por separado los sistemas ETM's compuestos de TiO_2 con y sin tratamiento de TiCl_4 , depositados en FTO. El sistema de TiO_2 con tratamiento se etiquetó como $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$. Se obtuvieron las micrografías SEM para observar las diferentes morfologías, incluido el sustrato FTO puro. De las imágenes SEM en vista superior (figura 4.1 (a), (b) y (c)), resulta evidente que la capa compacta de TiO_2 cubre el sustrato FTO con una superficie lisa. Sin embargo, una inspección más profunda muestra que la película TiO_2 todavía presenta “pinholes” con un diámetro de ~ 10 nm, como se muestra en el recuadro de la figura 4.1 (b). Por otra parte, estos “pinholes” están cubiertos en la mayoría de la superficie después del tratamiento con TiCl_4 , dando una superficie más lisa, véase el recuadro de la figura 4.1 (c). Este hallazgo es consistente con un estudio previo referente al tratamiento con TiCl_4 , en el que se reportó que las pequeñas partículas procedentes del TiCl_4 tienden a agregarse en las zonas abruptas de la película de TiO_2 , resultando en una película libre de “pinholes” [123].

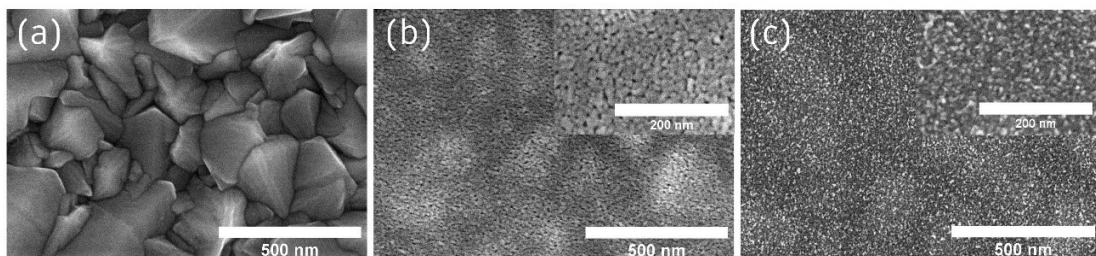


Figura 4.1. Imágenes SEM en vista superior de (a) FTO descubierto, y los sistemas (b) TiO_2 y (c) $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$. En los recuadros de las figuras (b) y (c) se muestra mayor magnificación de las películas que constituyen los ETM's.

Las imágenes de AFM en las figuras 4.2 (b) y (c) muestran que la rugosidad media cuadrática (definida como la raíz cuadrada media de los picos y valles de una superficie) de los sistemas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ son 12.96 y 12.27 nm, respectivamente, inferiores que la obtenida para la superficie de FTO puro (24.02 nm), ver figura 4.2 (a). La figura 4.2 (d) muestra una inspección más profunda de la imagen AFM de la muestra $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. Se pueden ver pequeñas partículas de entre 6 y 14 nm de diámetro distribuidas sobre cristales más grandes de alrededor de 25 nm, que corresponderían a los

pequeños cristales formados por el tratamiento con TiCl_4 . Esto confirma la función del TiCl_4 de reparar los defectos de la capa compacta de TiO_2 y mejorar su cobertura.

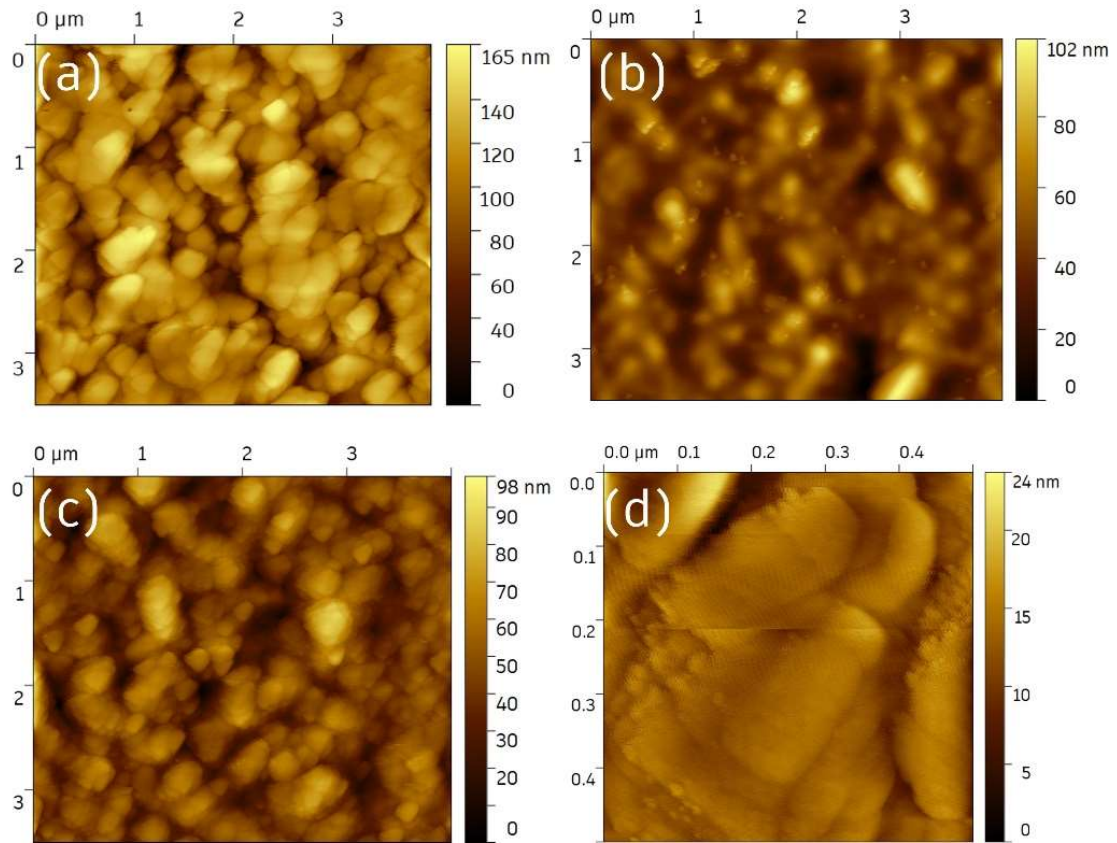


Figura 4.2. Imágenes topográficas de AFM de (a) FTO descubierto y los sistemas (b) TiO_2 y (c) TiO_2 - TiCl_4 . (d) Magnificación de la figura 4.2 (c) en la que se aprecian pequeñas partículas de TiO_2 provenientes del tratamiento con TiCl_4

En la figura 4.3 se presenta una ilustración del efecto del tratamiento de TiCl_4 sobre la superficie de la capa compacta de TiO_2 . En la parte inferior se observan los cristales grandes de FTO cubiertos por partículas de TiO_2 que en conjunto forman la capa compacta policristalina de TiO_2 y sobre estas partículas de tamaño medio (aproximadamente 25 nm) se encuentra una fina capa compuesta por pequeñas partículas de TiO_2 (entre 6 y 14 nm) provenientes del tratamiento con TiCl_4 que recubren y reparan la capa compacta de TiO_2 dando como resultado un ETM modificado y mejorado.

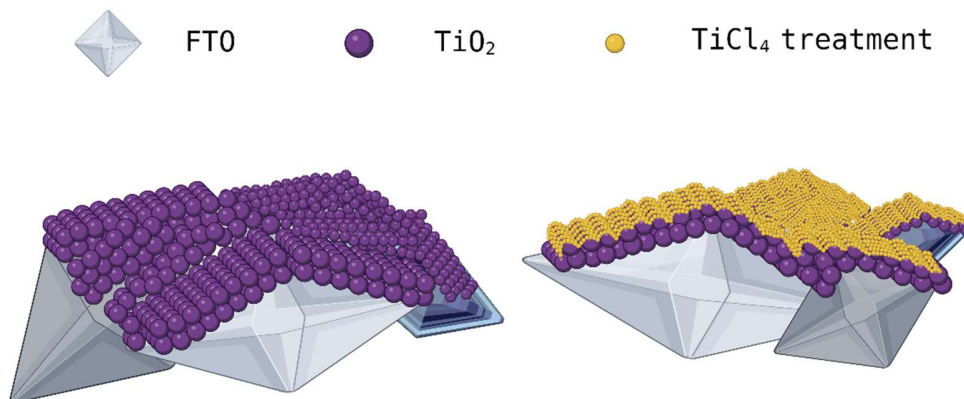


Figura 4.3. Ilustración representativa de los ETM's utilizados en este trabajo. Se aprecian los sustratos conformados por pequeñas partículas de TiO_2 (color amarillo), provenientes del tratamiento con TiCl_4 , sobre partículas de TiO_2 de mayor tamaño (color violeta), que en conjunto hacen la capa compacta de TiO_2 cubriendo los cristales grandes de FTO.

Los resultados de XRD se muestran en la figura 4.4, los picos de difracción a $2\theta = 25.49^\circ$ (TiO_2) y 25.37° ($\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$), corresponden al plano (101) característico de la fase anatasa del TiO_2 (JCPDS 01-070-6826). También se puede observar un pequeño pico sobre 48.05° en la película $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ relacionado con el plano (200) de la anatasa. No se observaron más picos del TiO_2 cristalino, sólo los correspondientes al FTO, etiquetados con * en la figura 4.4. Esto es debido a que la señal de la película de FTO opaca la de la película de TiO_2 por la diferencia de sus espesores. El pico (101) asociado a la anatasa cristalina se desplazó ligeramente a valores más bajos después del tratamiento de TiCl_4 , este corrimiento se acompaña por un aumento de la intensidad en la película de $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. Se puede concluir que el tratamiento TiCl_4 induce la cristalinidad y la formación de cristales de anatasa con una constante de red ligeramente mayor.

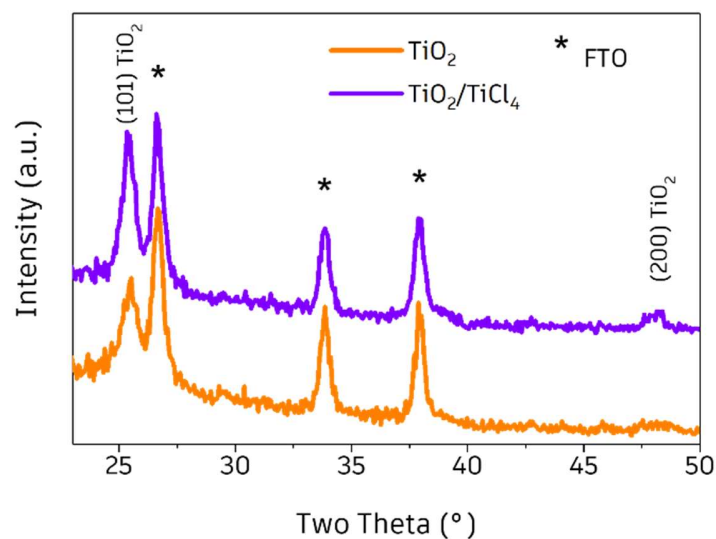


Figura 4.4. Patrón de XRD del TiO₂ puro y después del tratamiento con TiCl₄ (TiO₂-TiCl₄) depositados sobre FTO.

4.1.2 Óptica

Para obtener una comprensión más profunda de la influencia del tratamiento TiCl₄ en las propiedades ópticas del TiO₂, se obtuvo el coeficiente de absorción de las películas de TiO₂ y TiO₂-TiCl₄ depositadas sobre FTO. Como se muestra en la figura 4.5, el comportamiento de TiO₂ con y sin tratamiento con TiCl₄ no muestra ninguna diferencia significativa en las propiedades de absorción de los sustratos de TiO₂, lo que indica que el tratamiento de TiCl₄ tiene poco efecto en la absorción sobre el espectro visible de la luz. Además, el recuadro dentro de la de la Figura 4.4 es la gráfica Tauc de ambos sustratos, uno con tratamiento TiCl₄ y el otro sin él. Aquí, es importante mencionar que debido al patrón de interferencia en el gráfico de Tauc, se utilizó una línea vertical en el punto de intersección de la línea recta ajustada en la parte lineal de la gráfica Tauc y la línea base para obtener valores razonables para las energías de brechas de banda, una metodología comúnmente empleada en películas delgadas de óxidos metálicos con valores de E_g superiores a 3 eV [124]. Los sustratos TiO₂ y TiO₂-TiCl₄ tienen una banda prohibida óptica de 3.24 y 3.30 eV, respectivamente, es decir, la capa de TiO₂-TiCl₄ presenta un ligero corrimiento hacia el azul, como se ve en el recuadro de la figura 4.5.

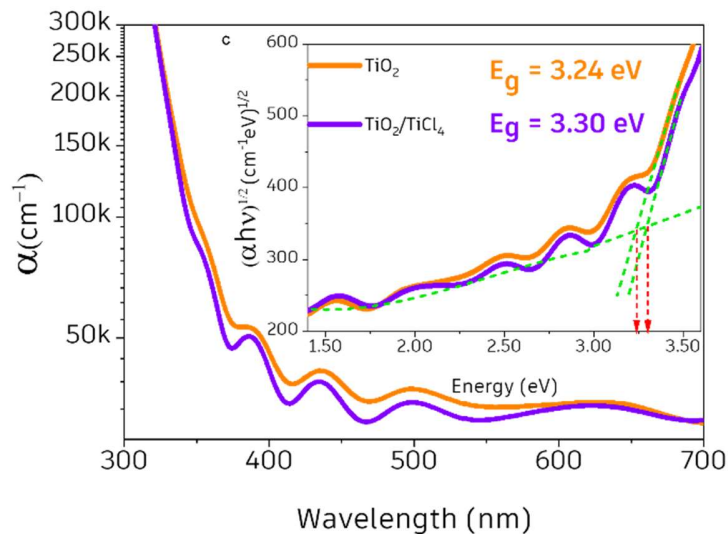


Figura 4.5. Coeficiente de absorción del TiO₂ puro y después del tratamiento con TiCl₄ (TiO₂-TiCl₄) depositados sobre FTO. En el recuadro se muestra el gráfico Tauc con los correspondientes valores de la E_g óptica.

4.1.3 Espectroscópicas

La caracterización espectroscópica de FTIR brinda información de los cambios químicos inducidos por el tratamiento con TiCl₄ sobre la capa compacta de TiO₂. Así mismo, la forma y la posición en el

espectro de FTIR pueden revelar información específica sobre el estado de los enlaces de los átomos que componen estos materiales. Los espectros FTIR del sustrato FTO y de las películas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ se muestran en la figura 4.6. Las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ presentan espectros similares; la banda principal ubicada entre 900 y 600 cm^{-1} se atribuye a los modos vibracionales de tensión del TiO_2 y del enlace principal Ti-O-Ti [125]. La pequeña banda situada en 606 cm^{-1} se atribuye al modo de vibración de tensión del enlace O-Sn-O correspondiente al sustrato FTO [126]. Después del tratamiento con TiCl_4 , la banda principal del TiO_2 a 795 cm^{-1} se desplaza a 828 cm^{-1} , como se indica en la Figura 4.6, lo que confirma la posible reorganización de la red del TiO_2 después del tratamiento con TiCl_4 . Las frecuencias resonantes están relacionadas con la fuerza del enlace y la masa reducida de la estructura molecular [127]. Dado que las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ tienen los mismos componentes (átomos de titanio y oxígeno y de ningún otro tipo), el corrimiento a mayores números de onda de la banda principal debe estar relacionado con la disposición de los átomos en la red cristalina del TiO_2 . En la estructura de TiO_2 , las nanopartículas provenientes del tratamiento con TiCl_4 presentarían una reducción de las vacancias de oxígeno, que es el defecto más común en las muestras de TiO_2 , incrementando la fuerza de enlace entre átomos de Ti-O, causando que la banda de absorción de la red de TiO_2 se desplace a un número de onda más alto [125]. Serna y colaboradores informaron que, debido a las vacancias de oxígeno, el carácter no estequiométrico del TiO_2 tiene un efecto en el espectro IR [128].

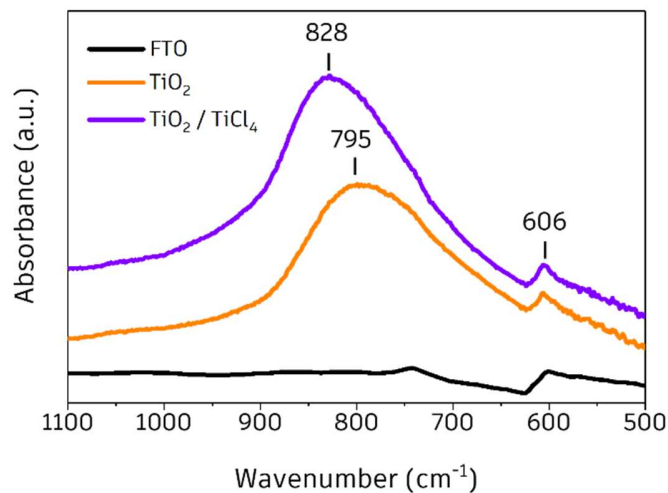


Figura 4.6. Espectro FTIR del TiO_2 puro y después del tratamiento con TiCl_4 ($\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$) depositados sobre FTO, se incluye la señal del FTO.

Es bien conocido que las dimensiones cristalinas de TiO_2 impactan en la posición y el ancho de banda a media altura (FWHM) de la banda Raman más intensa ubicada en torno a 144 cm^{-1} para la fase anatasa del TiO_2 [129]. El espectro Raman del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ se muestran en la figura 4.7. Los espectros no muestran una diferencia significativa, presentando los picos característicos de la anatasa. Sin embargo, una inspección más profunda de la señal Raman (recuadro en la figura 4.7) muestra que

el pico principal de la película de TiO_2 puro se localiza en 145 cm^{-1} y con un FWHM de 16.3 cm^{-1} , mientras que el sistema $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ presenta su máximo en 148 cm^{-1} con un FWHM de 20.7 cm^{-1} . Se observa un corrimiento hacia el azul de 3 cm^{-1} y un ensanchamiento de 4.4 cm^{-1} del pico principal de la muestra de TiO_2 tratada con TiCl_4 respecto al TiO_2 puro. Estas modificaciones espectrales pueden asociarse con cambios en el tamaño del cristal. Se sabe que este pico se vuelve más ancho y se desplaza a mayores números de ondas a medida que el tamaño de las nanopartículas es más pequeño [130]. Estos resultados concuerdan bien con la caracterización morfológica de las imágenes SEM y AFM que mostraron la formación de pequeñas partículas de TiO_2 de entre 6-14 nm para el sistema $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ y para el TiO_2 puro exhibieron partículas con un tamaño de 25 nm. Trabajos previos han reportado cambios sutiles en las características del pico principal del TiO_2 como, corrimientos de 2-4 cm^{-1} y ensanchamientos de 2-10 cm^{-1} cuando hay un cambio en el tamaño de cristal de hasta 12 nm [129], [131] lo que fundamenta los hallazgos presentados. Este fenómeno puede entenderse por el efecto de confinamiento cuántico. En los mecanismos de dispersión Raman de materiales en bulto, la conservación del momento entre los fotones de la luz incidente y los fonones de la red cristalina hace que sólo los fonones con $q \sim 0$ contribuyan a las señales de Raman. Para los cristales en la escala nanométrica, los fonones están confinados en el espacio por las fronteras del cristal, esta condición resulta en una incertidumbre en el vector de ondas $\Delta q = 2\pi/L$, donde L corresponde al tamaño del cristal, permitiendo que fonones con $q \neq 0$ contribuyan al espectro Raman. Los paquetes de onda tienen una dimensión espacial comparable con el tamaño del cristal, conforme el tamaño del cristal disminuye, el paquete de ondas se vuelve más localizado en el espacio real y los fonones se hacen más dispersos. Por lo general, la dispersión fonónica conduce a un ensanchamiento asimétrico y un corrimiento de las bandas de Raman [131].

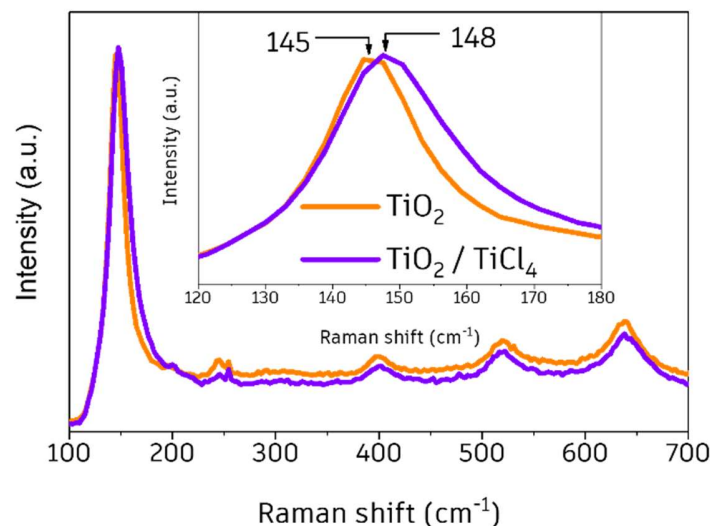


Figura 4.7. Espectros Raman del TiO_2 puro y después del tratamiento con TiCl_4 ($\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$) depositados sobre FTO. En el recuadro se muestra un acercamiento al pico principal del TiO_2 , mostrando un ensanchamiento y ligero corrimiento hacia el azul para el sistema $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$.

Para verificar los cambios en la naturaleza química de los sistemas ETM depositados en sustratos de FTO, se obtuvieron espectros de XPS de alta resolución para Ti 2p, O 1s y C 1s. Los espectros XPS de rango amplio de las muestras de TiO_2 y las tratadas con TiCl_4 se muestran en la figura 4.8 (a). Las figuras 4.8 y 4.9 muestra los niveles electrónicos internos de las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, donde son evidentes los picos característicos de Ti 2p y O 1s. En las figuras 4.8 (b) y (c), las energías de enlace de Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2} para $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ se encuentran en 464.4 y 458.7 eV, respectivamente; para el TiO_2 en 464.4 y 458.7 eV, respectivamente. Estos valores de energía de enlace indican un solo estado químico, es decir, la valencia Ti^{4+} es dominante [132], [133], [134].

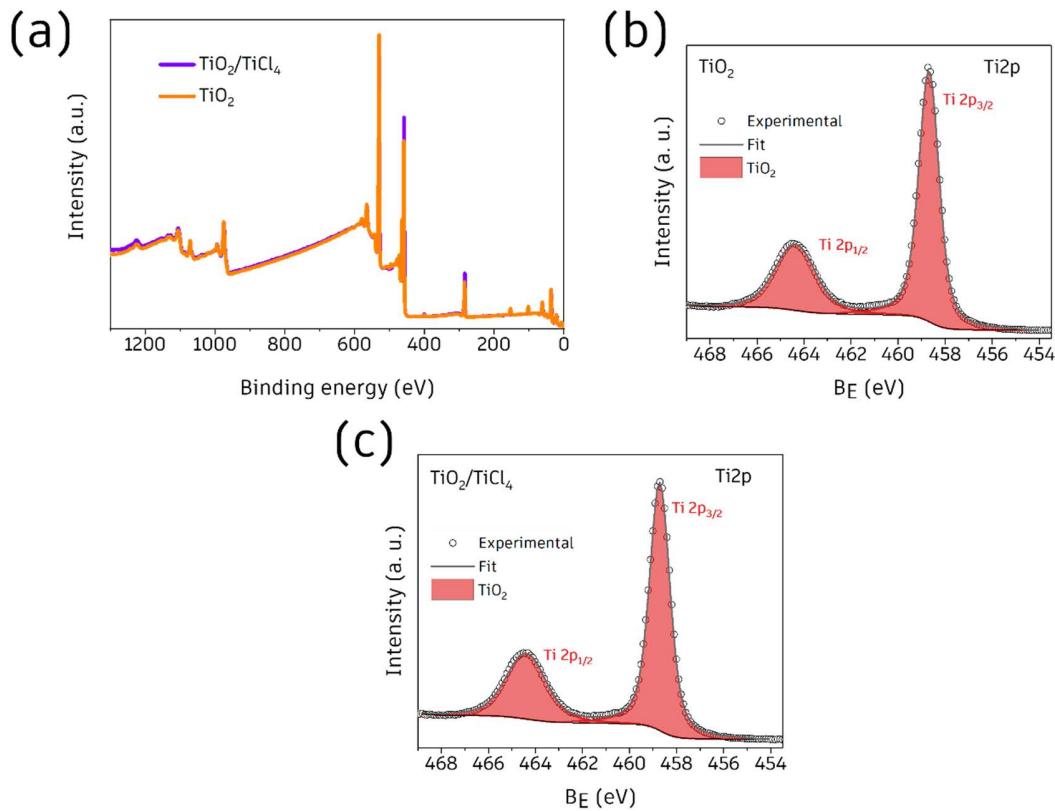


Figura 4.8. Espectros XPS de películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ sobre FTO. (a) Espectro de amplio rango mostrando las principales bandas de los elementos de Ti y O. Espectros de alta resolución de Ti2p en películas de (b) TiO_2 y (c) $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$.

En contraste, los espectros de O 1s se ajustan con tres picos a 529.9, 531.3 y 532.5 eV para la muestra de TiO_2 (figura 4.9 (a)), y 530.0, 531.3 y 532.1 eV para la muestra de $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ (figura 4.9 (b)). Las contribuciones alrededor de 529.9 y 530.0 eV de ambas películas están relacionadas con O^{2-} en el

óxido metálico. El pico observado a 531.3 eV se atribuye comúnmente a grupos -OH [132], [133] o vacancias de oxígeno [134]. Sin embargo, estudios recientes sugieren que la presencia de vacancias no afecta significativamente la densidad electrónica de la red de oxígeno [135], indicando que es más probable que esté relacionado con los grupos -OH. Las contribuciones restantes a 532.5 y 532.1 eV se atribuyen a especies orgánicas derivadas de contaminación inesperada, lo cual concuerda con lo observado en los espectros del C 1s de ambas muestras, como se puede observar en las figuras 4.9 (c) y (d).

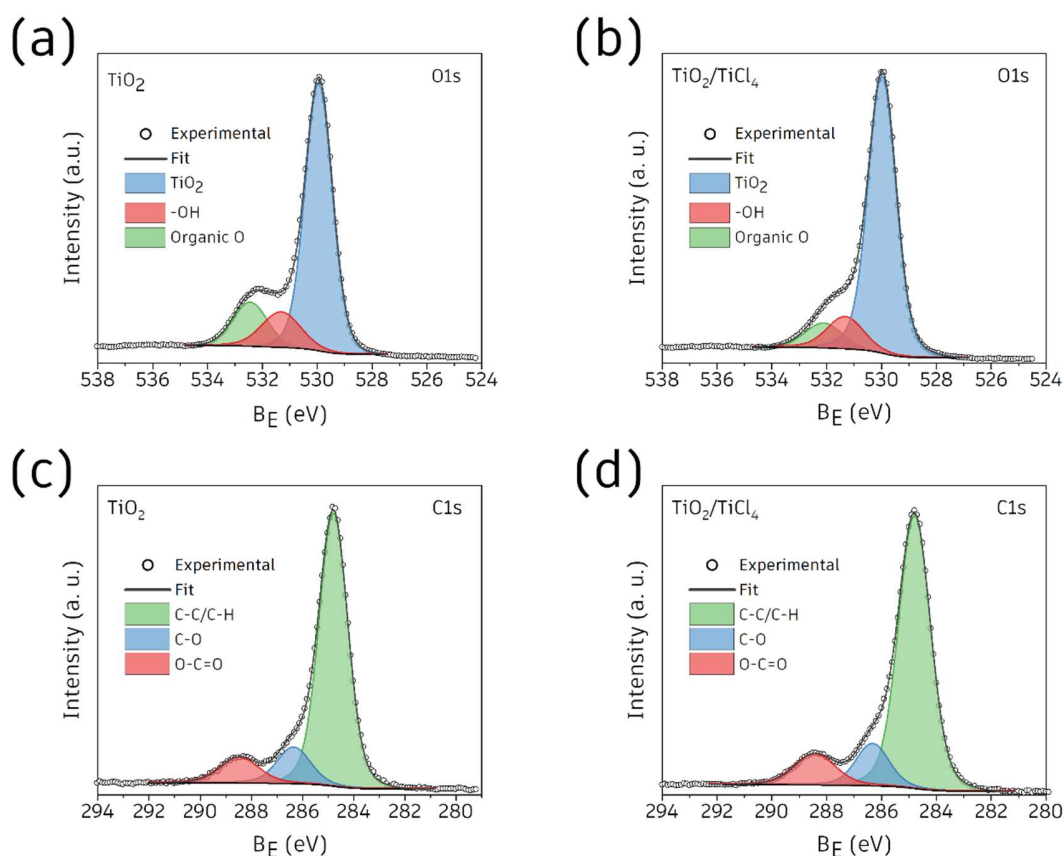


Figura 4.9. Espectros de alta resolución de O1s y C1s de los sistemas: (a, c) TiO_2 y (b, d) $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$.

Para evaluar el cambio en la densidad de grupos OH, se comparó la intensidad relativa de la señal OH con la de O^{2-} en cada una de las muestras de las figuras 4.9 (a) y (b). Este análisis reveló que la relación de intensidad relativa OH/O^{2-} para la muestra de TiO_2 fue de 0.18 ± 0.0036 , mientras que para la muestra de TiO_2 tratada fue de 0.15 ± 0.0030 , ligeramente menor. Se redujo aproximadamente en 17 % la densidad de grupos OH tras el tratamiento con TiCl_4 , lo que podría conducir a una menor recombinación de cargas, ya que estos grupos actúan como estados trampa [136-138].

4.2 Caracterización de películas delgadas de Sb_2S_3 depositado sobre TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$

4.2.1 Caracterización estructural y morfológica

Se estudió la dependencia de la morfología y la estructura cristalográfica de las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre las capas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ mediante técnicas SEM y XRD. La figura 4.10 compara la vista superior, mediante FESEM, de las películas de Sb_2S_3 depositadas en los sustratos con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, figuras 4.10 (a) y (b), respectivamente. Después del tratamiento con TiCl_4 en el sustrato con TiO_2 , la película Sb_2S_3 cubre más eficientemente la capa compacta de TiO_2 y presenta una superficie con características más suaves y compactas. La formación de una película Sb_2S_3 más uniforme es una consecuencia de la humectabilidad de la superficie de TiO_2 después del tratamiento de TiCl_4 . Es bien sabido que los “pinholes” son debidos a la falta de afinidad química entre los precursores de Sb_2S_3 y el TiO_2 . Este problema se ha abordado usando el más tóxico CdS [139] como ETM en lugar de TiO_2 porque la presencia de átomos de azufre ayuda a crear una capa uniforme en la etapa de nucleación y debido a sus propiedades inherentes como alta afinidad y movilidad electrónica, y su buena estabilidad ambiental [139]. En este estudio se encontró que el tratamiento con TiCl_4 sobre la capa compacta de TiO_2 aumenta la afinidad con los precursores de Sb_2S_3 .

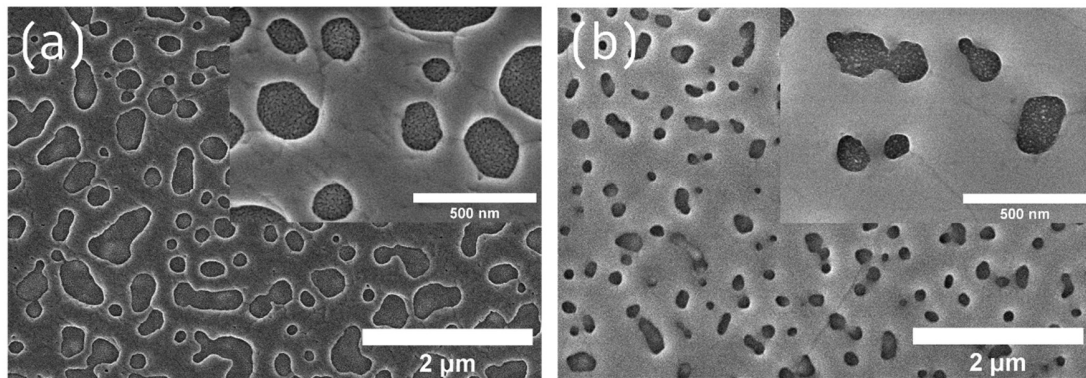


Figura 4.10. Imágenes SEM de las vistas superiores de las películas de Sb_2S_3 depositadas en los sustratos con (a) TiO_2 y (b) $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. Los recuadros muestran la magnificación de las películas descritas.

Los patrones de XRD de las películas Sb_2S_3 crecidas sobre los sustratos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ se muestran en la figura 4.11. La estructura cristalina de los dos sistemas se puede atribuir a la estibinita de fase ortorrómbica del Sb_2S_3 correspondiente a la carta PDF# 42-1393. La figura 4.11 además de presentar los picos característicos del Sb_2S_3 , presenta el pico principal del FTO en 26.6° . Ningún pico del TiO_2 se aprecia en el patrón de difracción, esto es porque la señal de la película del calcogenuro eclipsa la de las películas del óxido metálico debido a la diferencia de espesores de sus capas, esto se discute en la sección 5.1. Una inspección más detallada del patrón XRD muestra un cambio en la

intensidad de algunos picos, lo que sugiere que el tratamiento de TiCl_4 en la capa compacta de TiO_2 impacta al crecimiento y la cristalinidad de Sb_2S_3 . Algunos picos tienen una intensidad más alta y otros son más débiles respecto a la tarjeta de referencia, lo que revela una posible orientación preferencial. El coeficiente de textura (TC) de los planos principales de difracción se calculó a partir de la siguiente ecuación

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (4.1)$$

Donde $I(hkl)$ es la intensidad experimental del plano de difracción (hkl), $I_0(hkl)$ es la intensidad de la difracción de los polvos de estibinita de acuerdo con la carta PDF# 42-1393 y n es el número de picos utilizados en el cálculo. Los polvos con orientación cristalográfica aleatoria tienen coeficiente de textura 1. Algunos planos de difracción de la familia (hkl) del Sb_2S_3 crecidos en la capa compacta del TiO_2 revelan un TC ligeramente mayor que 1. Los planos (101), (111), (211) y (301) tienen valores numéricos de 1.42, 1.94, 1.10 y 1.12, respectivamente. Además, los planos ($hk0$) de Sb_2S_3 tienen un TC inferior a 1 como (020), (120), (130) y (230) con valores de 0.39, 0.48, 0.80 y 0.67, respectivamente. Este análisis indica que el crecimiento de los granos con orientación ($hk0$) se reduce, mientras que las intensidades de los picos (hkl) se incrementan en el patrón XRD de las muestras crecidas sobre TiO_2 . Esto sugiere un cierto grado de textura y un posible crecimiento preferencial de Sb_2S_3 asociado a la naturaleza del sustrato, como se informó anteriormente [140].

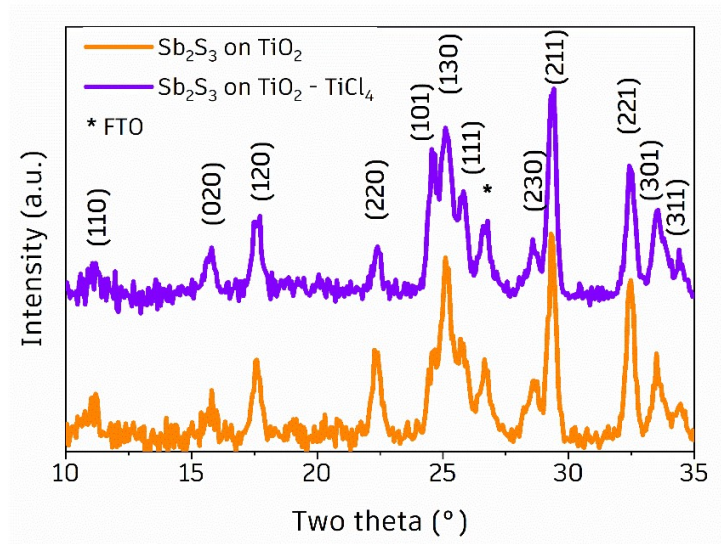


Figura 4.11. Patrón de XRD de las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre los sustratos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$.

Para la película de Sb_2S_3 depositada sobre $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, el patrón de XRD es similar al de Sb_2S_3 depositado sobre TiO_2 . Algunos picos de la película de Sb_2S_3 crecida sobre la película $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$

muestran una intensidad diferente respecto a la película de Sb_2S_3 depositada sobre TiO_2 . Por ejemplo, los picos (110) y (220) tienen un TC de 1.35 y 1.43, respectivamente, para la película Sb_2S_3 sobre TiO_2 ; para la película de Sb_2S_3 sobre $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, el TC disminuye a 1.03 y 0.8 para los mismos picos de difracción, lo que muestra que el crecimiento orientado de los planos de difracción ($hk0$) se redujo después del tratamiento con TiCl_4 . Los valores de TC del pico (101) son 1.42 y 2.28 para la película Sb_2S_3 depositada sobre TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, respectivamente. Este comportamiento se puede atribuir al crecimiento preferente de los cristales Sb_2S_3 asociados al plano de difracción (101) que es heredado del plano principal de difracción del sustrato de TiO_2 . Es decir, existe una posible nucleación/crecimiento epitaxial de cristales ortorrómbicos de Sb_2S_3 regidos por la orientación del plano (101) del TiO_2 [140]. Este mecanismo de crecimiento sigue la relación epitaxial Sb_2S_3 (101)/ TiO_2 (101) entre la fase ortorrómbica del Sb_2S_3 y la fase anatasa del TiO_2 , donde la distancia espacial de Ti-O (4.71 nm) en el plano (101) coincide con la distancia Sb-S (4.79 nm) del plano (101) del Sb_2S_3 [140]. En general, tras el tratamiento con TiCl_4 aumentan los granos orientados en la dirección del plano (hkl) en la película Sb_2S_3 . Así mismo, la disminución observada de los planos ($hk0$) de la película Sb_2S_3 sobre TiO_2 , se acentúa con el tratamiento de TiCl_4 .

Tabla 4.1. Dependencia del coeficiente de textura con 2θ de las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre los sustratos TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$

		Coeficiente de textura		
2θ (°)	Plano de difracción	Sb_2S_3	Sb_2S_3	Diferencia absoluta
		TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$	
11.08	110	1.35	1.03	0.32
22.41	220	1.43	0.8	0.63
24.68	101	1.42	2.28	0.86
25.04	130	0.8	0.73	0.07
26.66	110	* FTO		0
34.66	311	1.09	1.35	0.26

4.2.2 Caracterización óptica

La figura 4.12 muestra el espectro del coeficiente de absorción (α) de las películas de Sb_2S_3 depositadas en los diferentes sustratos. Es notorio que α toma el valor cercano a $2\text{-}2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a 400 nm, similar a los trabajos previamente reportados [141], [142]. El espectro de absorción de la

película Sb_2S_3 depositada sobre $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ muestra una intensidad ligeramente mayor que la depositada sobre TiO_2 en el rango del visible. Esto puede deberse a la mejor cobertura de la película Sb_2S_3 en el ETM $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. El E_g óptico de las películas de Sb_2S_3 depositadas en los ETMs de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ se calculó graficando $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ (recuadro dentro de la figura 4.12). Los E_g 's ópticos calculados fueron de 1.80 y 1.77 eV para las películas Sb_2S_3 depositadas en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, respectivamente, lo que indica que el Sb_2S_3 puede tener un ligero desplazamiento hacia el rojo derivado de un mecanismo de crecimiento diferente cuando se deposita sobre el $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$.

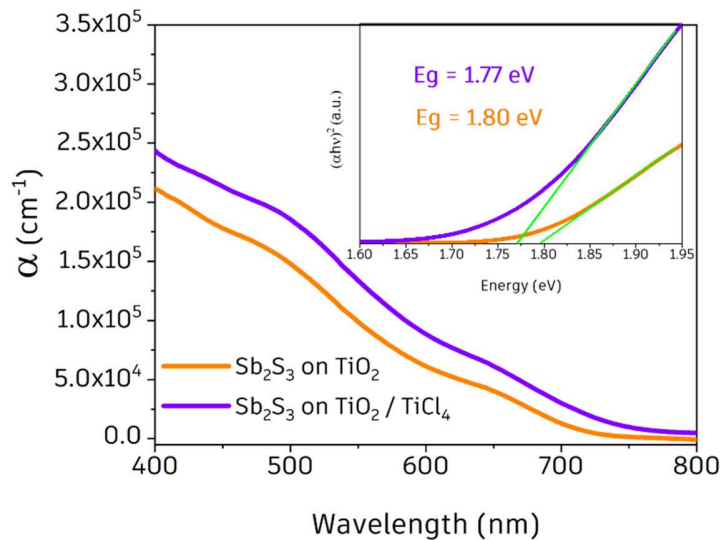


Figura 4.12. Coeficiente de absorción de las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre los sustratos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. El recuadro corresponde a la gráfica Tauc . Se presentan los valores del E_g óptico de las películas de Sb_2S_3 .

4.2.3 Mapeos Raman

También se caracterizaron las películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas en los ETM's de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ mediante espectroscopia Raman. Según la teoría de grupos, se espera una suma de treinta modos fonónicos Raman-activos en el punto Γ de la zona de Brillouin para la fase Pnma del Sb_2S_3 , $\Gamma = 10\text{Ag} + 5\text{B1g} + 10\text{B2g} + 5\text{B3g}$ [143]. Podemos resolver nueve bandas en nuestro espectro, figura 4.13 (a), lo que es consistente con la literatura reportada para Sb_2S_3 ortorrómbico [143], [144], [145], [146], [147], [148], [149], [150]. Para comprender la dinámica de la red del Sb_2S_3 es importante recordar que la estructura cristalina del Sb_2S_3 se forma de cintas 1-D infinitas de unidades poliméricas $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ que van paralelas al eje b , ver figura 2.14 (a). Cada cinta consta de dos pirámides triangulares $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ en los bordes y dos pirámides cuadradas $\text{Sb}(2)\text{S}_5$ distorsionadas en el centro, mirar figura 4.13 (b). Los modos vibracionales de los calcogenuros se explican generalmente considerando unidades moleculares, por lo que los fonones ópticos del Sb_2S_3 pueden ser parcialmente interpretados como debidos a las unidades SbS_3 (sin ninguna mención de las pirámides SbS_5). Enlaces débiles de

Sb-S y S-S conectan cada unidad a cuatro cintas vecinas [146]. Se sugirió entonces que la unidad estructural básica del Sb_2S_3 son las pirámides SbS_3 con simetría C_{3v} . Una pirámide ideal SbS_3 aislada muestra sólo cuatro modos normales de vibración ($2A_1 + 2E$), que son ambos Raman e infrarrojo activo y corresponden a uno en tensión simétrica ν_s (A_1), uno en tensión asimétrica ν_a (E), uno en flexión simétrica δ_s (A_1) y uno en flexión asimétrica δ_a (E) con $\nu_s > \nu_a$ y $\delta_s > \delta_a$ [148], la figura 4.13 (c) esquematiza estos modos de vibración. La banda observada en 306 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión simétricas Sb-S, mientras que las bandas en 283 y 300 cm^{-1} se atribuyeron a las vibraciones de tensión antisimétricas Sb-S. Por otra parte, las bandas de 254 y 240 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión simétricas de S-Sb-S, mientras que las de 211 y 191 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de flexión antisimétrica de S-Sb-S. Por último, las bandas de 156 y 130 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de la red cristalina del Sb_2S_3 , ver figura 4.13. En las muestras analizadas en este trabajo, los modos Raman a 283 y 306 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión antisimétricas y simétricas de Sb-S, respectivamente, son las bandas dominantes en el espectro, observe la figura 4.13 (a).

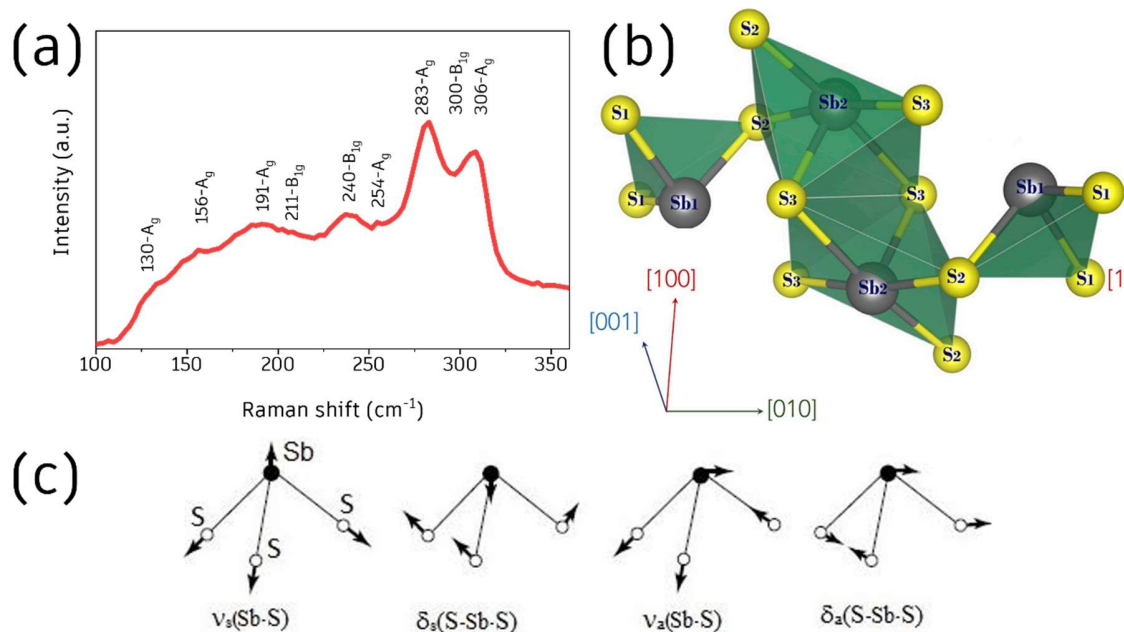


Figura 4.13. (a) Espectro Raman de una película delgada de Sb_2S_3 mostrando las principales bandas y los modos de vibración con su simetría respectiva. (b) Vista en perspectiva de la estructura fundamental, $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$, del Sb_2S_3 , mostrando la coordinación de los átomos de Sb representado en dos pirámides trigonales y dos pirámides cuadradas, tomado de Kondortas y colaboradores [3]. (c) Modos normales de vibración de la molécula piramidal SbS_3 , tomada de Medles y colaboradores [148].

Usando el microscopio óptico para analizar la superficie de las películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ (figuras 4.15 (a) y (d)), es evidente que la superficie no es completamente homogénea, al contrario, está compuesta de zonas claras y oscuras. El espectro

puntual Raman de las zonas claras y oscuras se presenta en la figura 4.16 (a), se puede ver que ambos espectros presentan las mismas bandas, pero con diferentes intensidades. En general, el espectro de la zona clara presenta bandas con intensidades más altas que el de los picos de las zonas oscuras, excepto en el pico de 306 cm^{-1} , en el que predomina el de la zona oscura. Para ambas películas, las intensas bandas Raman alrededor de 283 y 306 cm^{-1} son seguidas de picos más débiles a 130 , 156 , 191 , 211 , 240 y 254 cm^{-1} , como ya se mencionó. No obstante, la banda característica del espectro de la zona clara se encuentra en 283 cm^{-1} , y las bandas principales del espectro de la zona oscura son 300 y 306 cm^{-1} . Vale la pena mencionar que los espectros de las zonas claras y zonas oscuras del Sb_2S_3 son los mismos para las películas Sb_2S_3 depositadas en TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, lo que es distinto es la distribución de zonas blancas y oscuras según la naturaleza del sustrato.

Maiti et al. mostraron que, bajo la influencia de la estequiometría de los precursores, la intensidad de los modos Raman de la película delgada Sb_2S_3 puede cambiar. El pico correspondiente a la vibración simétrica de tensión (306 cm^{-1}) gana intensidad con el aumento del contenido de azufre en el Sb_2S_3 a costa del modo antisimétrico (286 cm^{-1}). Se ha explicado que este cambio en la intensidad máxima se debe a la disminución de las vacancias de azufre, lo que conduce a la reducción de la distancia de los enlaces Sb-S y viceversa [145].

Estudios previos de Sereni et. al. encontraron que los modos Raman activos en monocristales de Sb_2S_3 dependen de la polarización de la luz [147]. Se utilizó geometría retrodispersada $x(yy)x$ y geometría a 90° $x(yy)z$ ambas con polarización paralela y observaron preferentemente los modos Ag independiente de la geometría de medición, ver figura 4.14 (a). En el caso de la geometría a 90° con polarización cruzada, $x(yx)z$, sólo están presentes los modos Bg y una contribución incipiente de los Modos de Ag, figura 4.14 (b). Se concluye que el tipo de polarización de la luz incidente, ya sea paralela o cruzada, estimula modos vibracionales con simetría específica del Sb_2S_3 [146]. Karbish et. al. investigaron también monocristales orientados de estibinita y otros calcogenuros metálicos mediante espectroscopia Raman polarizada. Los espectros de la estibinita fueron medidos con polarización láser paralela a los ejes a, b y c del cristal, estos se muestran en la figura 4.14 (c). La intensidad de las bandas varía significativamente con la dirección de polarización del láser incidente. De hecho, el espectro de las zonas oscuras de la figura 4.16 (a) es similar al espectro de polarización de Karbish y colaboradores paralelo al eje a, en el que el pico de la vibración de tensión simétrico (306 cm^{-1}) es mayor que la vibración de tensión antisimétrica (283 cm^{-1}), y el espectro de zonas blancas es comparable con el de polarización paralelo al eje b, donde el modo de la tensión simétrica (306 cm^{-1}) está más bajo que el modo de tensión antisimétrico (283 cm^{-1}). En el trabajo de karbish et. al, los espectros con mayor intensidad son los que fueron excitados con luz polarizada paralela al eje b (eje de elongación de cristal, mirar figura 2.14 (a)) y al eje a de la estibinita, probablemente es resultado del movimiento de tensión entre los átomos Sb(2)-S(2) que vibran aproximadamente paralelos al eje b. El espectro con intensidad más débil es paralelo al eje c de la estibinita, figura 4.14 (c). El enlace mencionado Sb(2)-S(2) es el más corto (2.46 \AA) del poliedro SbS_5 puede contribuir a las bandas de alta energía de la estibinita [146].

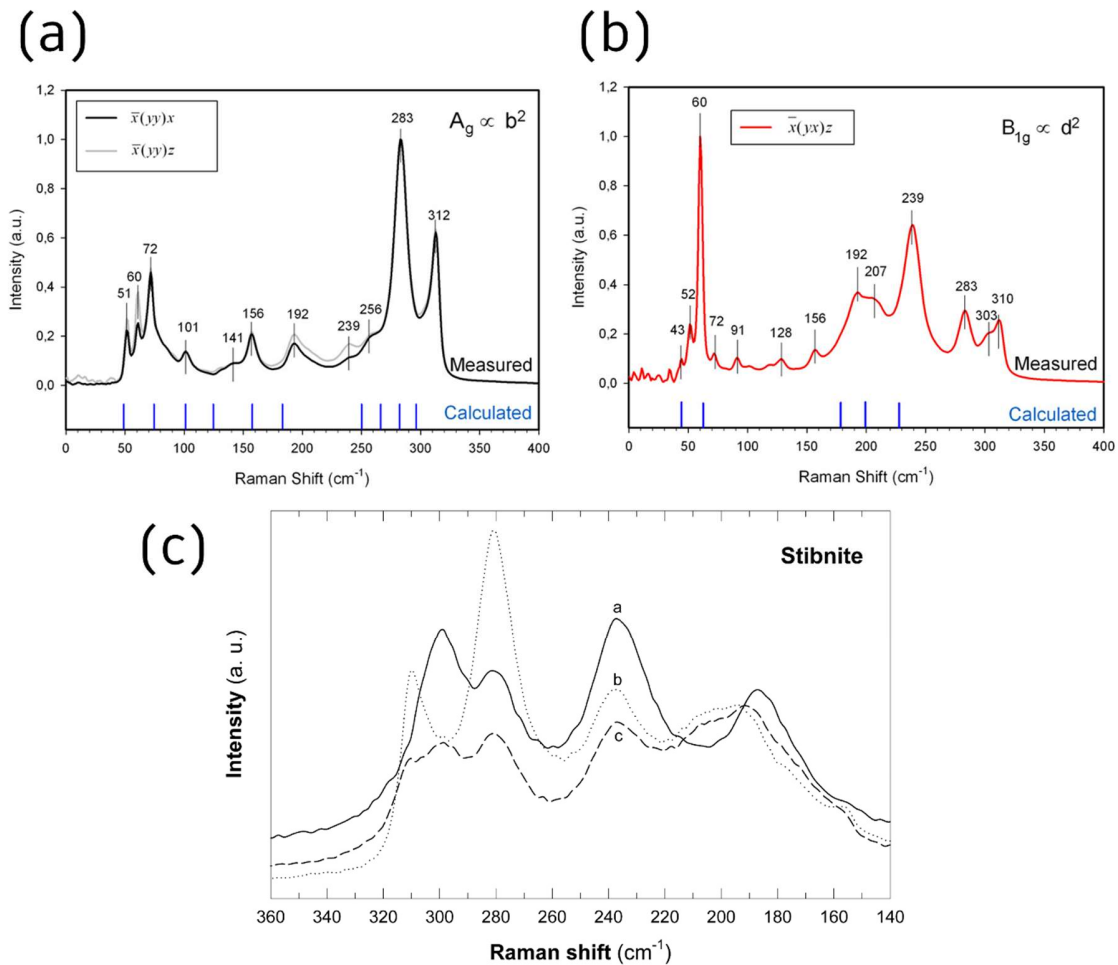


Figura 4.14. Posiciones de las bandas Raman calculadas y medidas para los modos vibracionales de la estibinita (a) proporcionales a la simetría A_g , obtenidas tanto en geometría retrodispersada con polarización paralela $\bar{x}(yy)x$ y en geometría a 90° con polarización paralela $\bar{x}(yy)z$ y (b) proporcional a la simetría B_{1g} obtenidas en geometría a 90° con polarización cruzada, con excitación láser de 1064 nm. Tomadas de Sereni y colaboradores [147]. (c) Espectro Raman de la estibinita con excitación láser de 632 nm. La polarización es paralela los ejes cristalográficos de las etiquetas. Tomado de Kharbush y colaboradores [146].

Como se ha mostrado en estos dos trabajos, la intensidad de las bandas Raman del Sb_2S_3 está relacionada con la simetría de las vibraciones de los grupos SbS_3 y estas se estudiaron mediante luz polarizada paralela a direcciones cristalográficas preferenciales del Sb_2S_3 . En relación con los espectros Raman de las películas de Sb_2S_3 estudiadas en este trabajo, la diferencia es muy clara: las zonas claras exhiben un pico principal, el de 243 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tensión asimétrica y el espectro de la zona oscura tiene su pico más importante en 306 cm^{-1} , relacionado a las vibraciones de tensión simétricas. Podría inferirse que las zonas claras y oscuras, en la superficie heterogénea del Sb_2S_3 , presentan orientaciones o estructuras cristalinas preferenciales que favorecen vibraciones específicas y que son diferentes en cada zona. Además, la caracterización estructural del

Sb_2S_3 nos mostró que, de hecho, la naturaleza del sustrato donde se deposita el Sb_2S_3 impacta en la orientación preferencial de este material. Esto ocurre por la naturaleza cristalina anisotrópica del Sb_2S_3 . Aquí se trabajó con películas policristalinas de Sb_2S_3 y con luz no polarizada, en comparación con los monocristales de Sb_2S_3 y la luz polarizada paralela a direcciones preferenciales del Sb_2S_3 de los trabajos discutidos, por lo que hacer deducciones más puntuales sobre la estructura cristalina específica del Sb_2S_3 obtenido en este trabajo sería incorrecto. Sin embargo, se ha realizado un esfuerzo por caracterizar de manera cualitativa la presencia de zonas ópticamente diferentes presentes en la misma película de Sb_2S_3 mediante la espectroscopía Raman y con modos vibracionales de naturaleza distinta. Más adelante continua la discusión sobre la distribución de zonas claras y oscuras del Sb_2S_3 dependiendo si el calcógeno está depositado en sustratos de TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. Trabajos adicionales son necesarios para concluir cual podría ser el origen de esta distribución heterogénea de zonas claras y oscuras en el crecimiento epitaxial de las películas de Sb_2S_3 .

Estas ideas sugieren que las bandas de Raman son muy susceptibles a la orientación preferencial de los enlaces o a las proporciones estequiométricas debido a la naturaleza anisotrópica del Sb_2S_3 . Considerando estos hallazgos, una posible explicación para las zonas claras y oscuras de las películas heterogéneas de Sb_2S_3 es la distribución heterogénea de dominios con diferentes contenidos de azufre, lo que implica que las zonas blancas tienen un menor contenido de azufre y las zonas oscuras mayor. Otra explicación de la presencia de zonas claras y oscuras es la presencia de dominios con orientaciones preferenciales; en las zonas claras el segmento policristalino presenta, en promedio, una orientación preferencial paralela al eje de elongación del cristal, mientras que las zonas oscuras poseen una orientación preferencial promedio paralela al eje de la estibinita. Se necesitan estudios adicionales para corroborar la hipótesis de orientación preferente.

Para analizar en detalle la distribución de las zonas claras y oscuras, se obtuvieron imágenes de mapeos Raman de las películas de Sb_2S_3 depositadas en TiO_2 (figuras 4.15 (b) y (c)) y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ (figuras 4.12 (e) y (f)). Las regiones azules de los mapeos representan las zonas oscuras (se utilizó el pico de 306 cm^{-1} para el filtro azul), mientras que las regiones rojas corresponden a las zonas blancas (se utilizó el pico de 283 cm^{-1} para el filtro rojo). Una inspección más profunda revela una coincidencia apropiada entre las imágenes ópticas y los mapeos Raman, las zonas claras en las imágenes ópticas (figuras 4.15 (a) y (d)) corresponden a las intensas regiones rojas de las figuras 4.15 (c) y (f), respectivamente, mientras que las zonas oscuras de las figuras 4.15 (a) y (d) coinciden con las regiones azules intensas de las figuras 4.15 (b) y (e), respectivamente. Además, los mapeos Raman con el filtro en 306 cm^{-1} , regiones azules correspondientes a las figuras 4.15 (b) y (e), son el negativo de los mapeos Raman con el filtro en 283 cm^{-1} , regiones rojas (figuras 4.12 (c) y (f)). De esta manera, el mapeo Raman es una buena técnica para correlacionar las propiedades físicas y químico-estructurales.

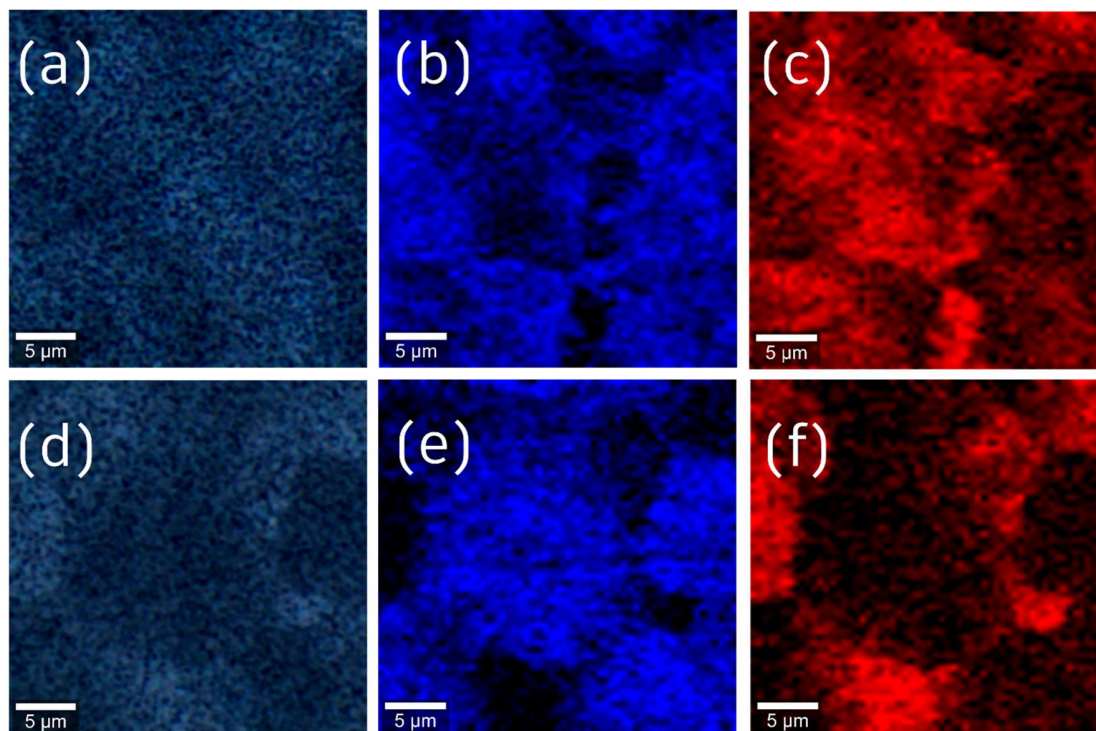


Figura 4.15. Imágenes de microscopio óptico de las películas de Sb_2S_3 depositado sobre (a) TiO_2 y (d) $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. Imágenes de mapeos Raman de las películas de Sb_2S_3 depositado sobre (b,c) TiO_2 y (e,f) $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. La zonas azul y roja corresponden a las bandas Raman características del Sb_2S_3 centradas en 306 cm^{-1} y 283 cm^{-1} , respectivamente.

Para medir cuantitativamente la distribución de las zonas oscuras y claras de las películas Sb_2S_3 depositadas en TiO_2 puro y TiO_2 tratado con TiCl_4 , se realizó el espectro promedio total de las imágenes de los mapeos Raman, que integran los espectros adquiridos en todos los puntos de esas imágenes. El espectro promedio total incorpora una gran cantidad de datos y representa de manera fiable la fenomenología Raman de toda la zona y no sólo en un único punto. La figura 4.16 (b) muestra el espectro promedio total de las películas de Sb_2S_3 depositadas en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. Como se muestra en la 4.16 (b), para ambas películas las bandas Raman están casi inalteradas por el tratamiento de TiCl_4 y la banda predominante es la de 306 cm^{-1} , lo que implica que las zonas oscuras dominan el área en la imagen óptica. Sin embargo, la intensidad de la señal del pico de 306 cm^{-1} es más fuerte en el $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ que en la de control, lo que indica un aumento de las zonas oscuras de la película Sb_2S_3 depositada en ese sustrato. Teniendo en cuenta la premisa de que el contenido de azufre afecta a las intensidades principales de la banda de Sb_2S_3 , el resultado anterior sugiere que: i) los dominios con alto contenido en azufre predominan en el área de la película delgada de Sb_2S_3 y ii) el tratamiento de TiCl_4 en la capa compacta de TiO_2 controla el mecanismo de crecimiento de Sb_2S_3 y ocasiona dominios con mayor contenido de azufre.

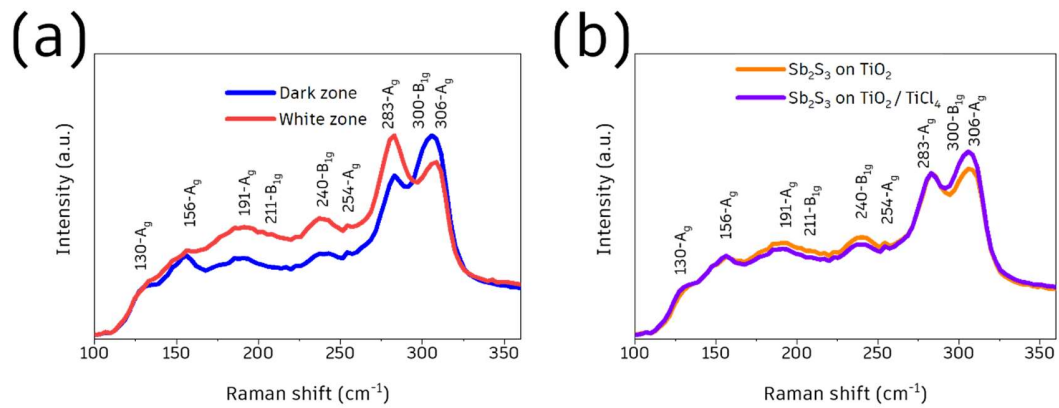


Figura 4.16. (a) Espectros Raman puntuales característicos de las zonas claras y oscuras de las películas de Sb_2S_3 que corresponden a las regiones rojas y azules, respectivamente, de los mapeos Raman. (b) Espectros promedio total de las películas de Sb_2S_3 depositadas sobre los sustratos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$.

Capítulo 5. $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM en dispositivos fotovoltaicos de Sb_2S_3

5.1 Celdas solares de Sb_2S_3 con $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM

5.1.1 Desempeño de dispositivos fotovoltaicos

Para comprender el efecto del tratamiento de TiCl_4 en el desempeño fotovoltaico de los dispositivos, se fabricaron celdas solares planas $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ basadas en sistemas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM's. La imagen SEM transversal en la figura 5.1 muestra la configuración típica del dispositivo $\text{FTO}/\text{ETM}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbCl}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ y el grosor de cada capa se indica en la tabla 5.1.

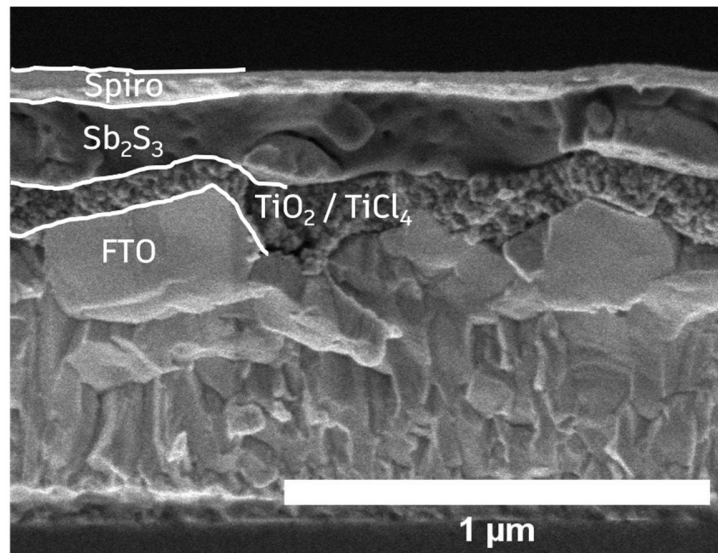


Figura 5.1. Imagen SEM de la sección transversal de la celda solar de Sb_2S_3 que emplea el sistema $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM.

Tabla 5.1. Espesores de las diferentes capas que componen la celda solar de Sb_2S_3 basada en TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM's.

Capa	Espesor (nm)
TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$	100
Sb_2S_3	178
Spiro-OMeTAD	154
Au	80

La información estadística de los parámetros fotovoltaicos de 85 contactos provenientes de 22 dispositivos (11 de TiO_2 de control y 11 con el $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$) se presenta en las figuras 5.2 (a)-(d). La figura 5.2 (e) muestra las curvas J - V de los dispositivos campeones de Sb_2S_3 que utilizan TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM bajo iluminación de 100 mW cm^{-2} , el resumen de los parámetros fotovoltaicos de todos los dispositivos se enlista en la tabla 5.2. El mejor dispositivo fabricado con $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ produce una PCE del 5.07 %, superior al de TiO_2 puro (4.57%), lo que equivale a un incremento del 11%. Además, los espectros IPCE y las curvas J_{sc} integradas de ambos dispositivos se presentan en la figura 5.2 (f). Los espectros IPCE de los dos dispositivos son muy similares, aunque el dispositivo con $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ exhibe una IPCE más alta en comparación con el de TiO_2 . Por otro lado, los valores de la J_{sc} integrada del dispositivo basado en $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ es de 16.76 mA cm^{-2} , mientras que el basado en TiO_2 es de 15.22 mA cm^{-2} , lo que coincide bien con los valores de J_{sc} de las mediciones de la curva J - V como se aprecia en la tabla 5.2. Los valores de V_{oc} de las celdas solares de Sb_2S_3 con $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ y TiO_2 como ETM's son de 0.58 V y 0.56 V, respectivamente. Estas cantidades son cercanas a 0.7 V, valor típico del V_{oc} reportado por otros grupos [37]. Se concluye de las figuras 5.2 (a) y (b) que la mejoría de los dispositivos fotovoltaicos basados en $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ se debe a un sutil aumento en el V_{oc} y en la J_{sc} en comparación con los dispositivos con TiO_2 puro. Asimismo, los valores de FF promedio son prácticamente iguales para los dispositivos basados en TiO_2 puro o $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. La ligera mejoría en V_{oc} podría deberse al cambio en la posición energética del nivel de fermi de las muestras de TiO_2 , se observa que el sistema $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ presenta un desplazamiento hacia arriba de 0.08 eV, respecto al sistema TiO_2 puro, ver figura 5.2 (b).

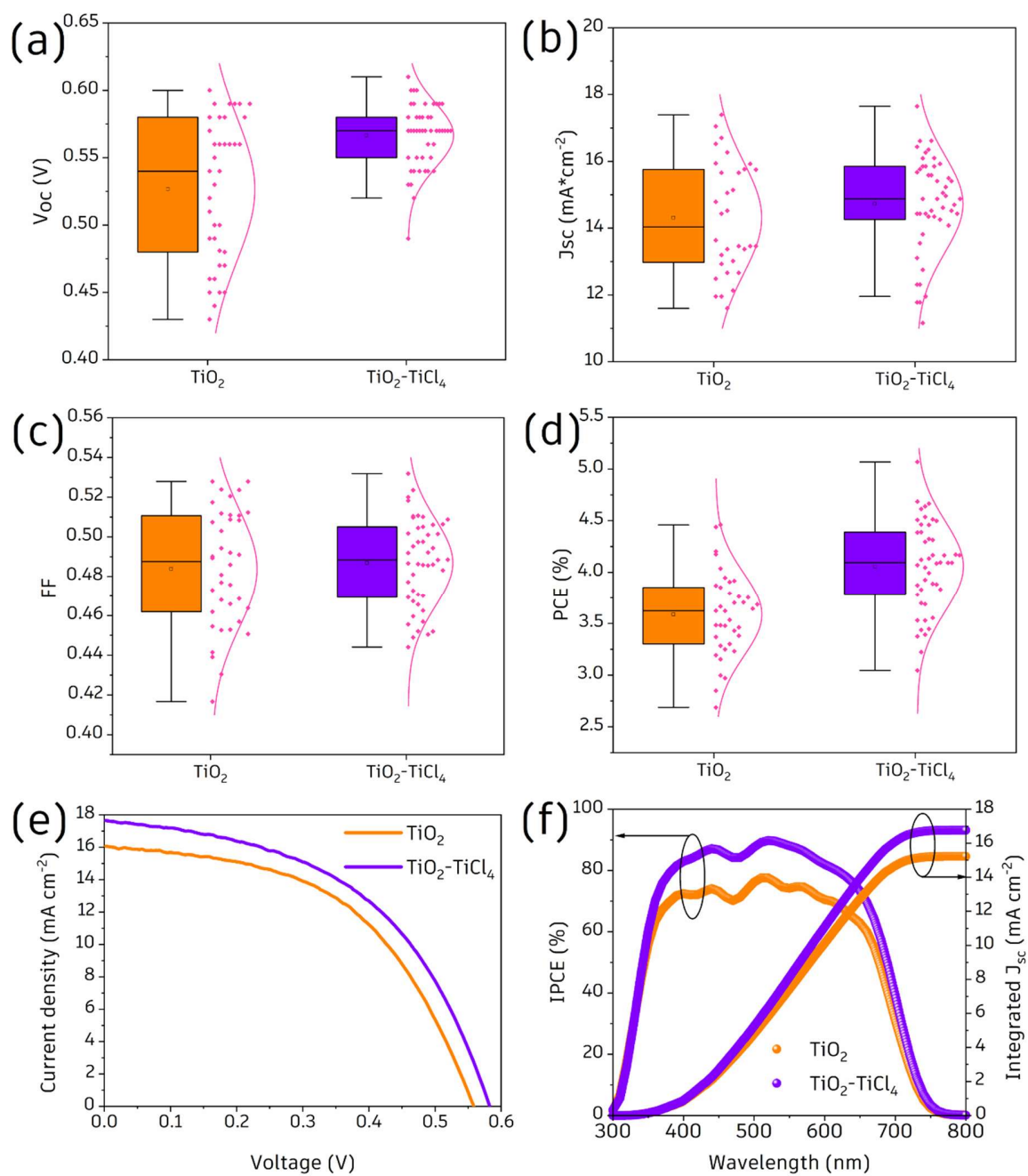


Figura 5.2. Distribución estadística de los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de Sb_2S_3 basados en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM. (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF , (d) PCE , (e) Curva J - V y (f) espectro de $IPCE$ de los dispositivos de Sb_2S_3 campeones con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM.

Tabla 5.2. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de Sb_2S_3 basadas en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM's. Estos resultados se calcularon en relación con 22 dispositivos fotovoltaicos. Los números fuera de los paréntesis corresponden a los parámetros de los dispositivos campeones, y los que están en los paréntesis comprenden los promedios y sus desviaciones estándar.

Muestra	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
(ETM)	(V)	(mA cm^{-2})		(%)
TiO_2	0.56 (0.526±0.053)	16.03 (14.31±1.68)	0.509 (0.484±0.030)	4.57 (3.58±0.40)
$\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$	0.58 (0.567±0.024)	17.65 (14.72±1.46)	0.495 (0.487±0.022)	5.07 (4.06±0.44)

5.1.2 Diagrama de energía de los dispositivos fotovoltaicos

El diagrama esquemático de la estructura de bandas de la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ se obtuvo mediante XPS y mediciones de sonda Kelvin. La banda de valencia del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ se determina por una extrapolación lineal del umbral inicial de los espectros XPS, véase la figura 5.3 (a). Como la escala de la energía de enlace está referenciada a E_f , se obtiene que los valores de VBM se encuentran ~ 2.67 y ~ 2.41 eV por debajo de los E_f de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, respectivamente; estos valores son cercanos a los reportados en la literatura [151]. Por otra parte, los valores de E_f de las películas de TiO_2 (-5.01 eV) y para $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ (-4.93 eV), se calcularon a partir de las mediciones de la sonda Kelvin, utilizando como referencia la posición de energía del vacío. Teniendo en cuenta un E_g óptico de 3.24 y 3.30 eV para los sistemas ETM's de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, respectivamente, (figura 4.5), se puede representar el diagrama de niveles de energía de las dos heterouniones (figura 5.3 (b)). Después del tratamiento con TiCl_4 , las posiciones de VBM y CBM de la película de TiO_2 son más bajas en energía que antes del tratamiento, lo que a su vez es favorable para aumentar la inyección de electrones desde Sb_2S_3 [152], y puede justificar el incremento en la J_{sc} del dispositivo fotovoltaico con $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETM. Como se explicó antes, los cambios en la química de la superficie causan estos resultados.

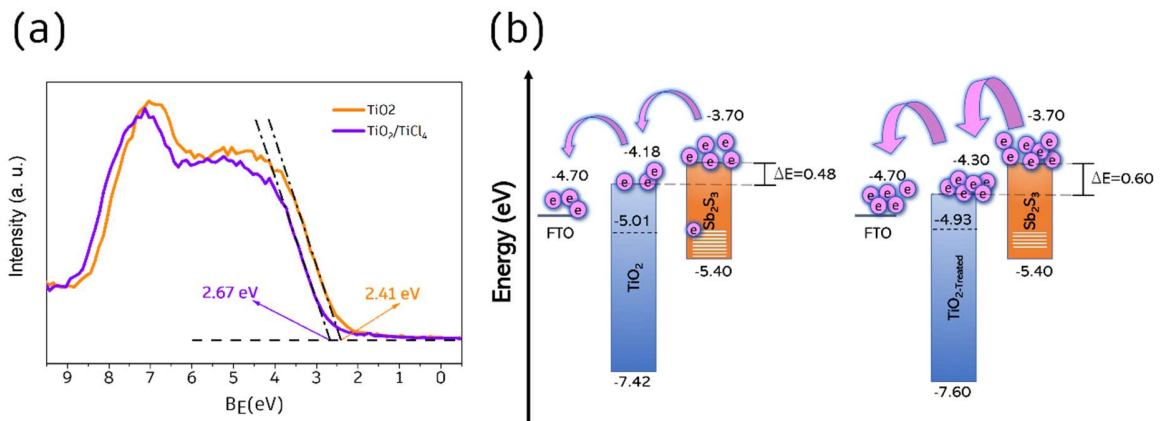


Figura 5.3. Espectros de banda de valencia medidos por XPS de los sustratos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$. (b) Representación esquemática del diagrama de bandas en la interfaz creada entre los sistemas ETM's y la película de Sb_2S_3 .

5.1.3 Estudios de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para entender la relevancia del tratamiento de TiCl_4 en la determinación de los fenómenos interfaciales, en la figura 5.4 se presentan los diagramas de Nyquist de los dispositivos con ETM's TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$, derivados de las mediciones de EIS en condiciones oscuridad y con un voltaje DC similar al V_{oc} . Cada gráfica presenta una forma semicircular distinta, que es una característica de las celdas solares de Sb_2S_3 planas [153], [154]. Para analizar los datos se empleó un circuito eléctrico equivalente como el que se muestra en el recuadro de la figura 5.4. Como se mencionó en capítulos anteriores, la R_s representa la resistencia en serie que incluye tanto los contactos como la resistividad de la película, mientras que R_{rec} y CPE se vinculan con la resistencia a la recombinación y con la capacitancia química de la capa activa [154]. En contraste con el dispositivo con ETM de TiO_2 , el dispositivo con ETM de $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ muestra valores de R_{rec} significativamente más altos en todo el rango de frecuencias aplicadas (figura 5.4), lo que implica una tasa de recombinación más baja. Es probable que los fenómenos de recombinación se produzcan en la interfaz ETM/ Sb_2S_3 o en el bulbo del Sb_2S_3 . Aunque no se observan cambios estructurales importantes en la película Sb_2S_3 , existen diferencias en el crecimiento preferente de los planos (hkl), enriquecimiento de azufre y cobertura superficial después del tratamiento de TiCl_4 . Como resultado, el tratamiento TiCl_4 influye significativamente en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ porque altera las propiedades de ambos componentes.

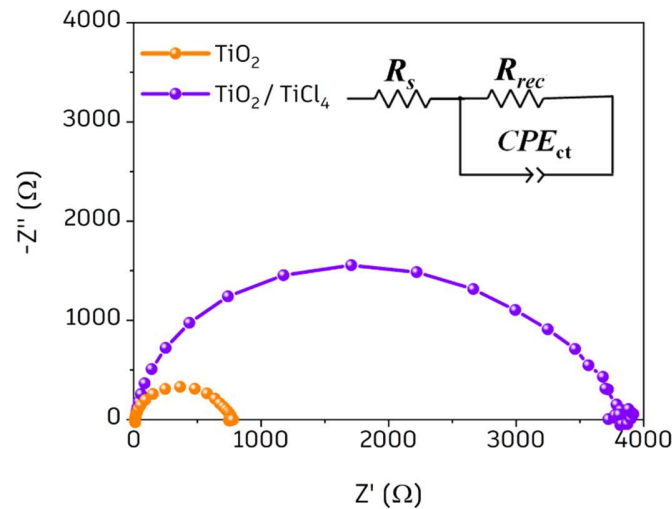


Figura 5.4. Diagramas de Nyquist de las celdas solares de Sb_2S_3 con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ como ETMs. En el recuadro interno se presenta el circuito equivalente para las celdas solares planas de Sb_2S_3

5.1.4 Densidad de estados trampa mediante SCLC

Para evaluar cuantitativamente la densidad de los estados trampa dentro de las películas Sb_2S_3 , se llevó a cabo la técnica de corriente limitada de carga espacial. Para ello, se fabricaron dispositivos de solo electrones con la arquitectura $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PCBM}/\text{Au}$. En esta estructura, el TiO_2 y el PCBM son los semiconductores tipo n. En la figura 5.5 (a) y (b) se muestran las curvas I - V en oscuridad, con puntos de inflexión distintivos que dividen dos regiones: una región óhmica o lineal y la TFL relacionada con el límite de llenado de trampas [155]. La densidad de estado de trampa (N_{traps}) se calculó de acuerdo con [156], encontrando el voltaje de inicio de la región TFL (V_{TFL}), como se muestra en las figuras 5.5 (a) y (b). El dispositivo tratado con TiCl_4 tiene un valor de V_{TFL} menor, 0.14 V, en comparación con el dispositivo sin tratamiento de TiCl_4 , que tiene un V_{TFL} de 0.49 V. El valor de N_{traps} del Sb_2S_3 se encuentra en $11.41 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para el dispositivo con TiO_2 como ETM, mientras que el valor disminuyó a $3.26 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ después del tratamiento con TiCl_4 . Este resultado demuestra que el Sb_2S_3 depositado sobre el $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4$ reduce la densidad de trampas para electrones, esta disminución se atribuye al mayor contenido de azufre y a la orientación preferencial de los planos (hkl) del Sb_2S_3 .

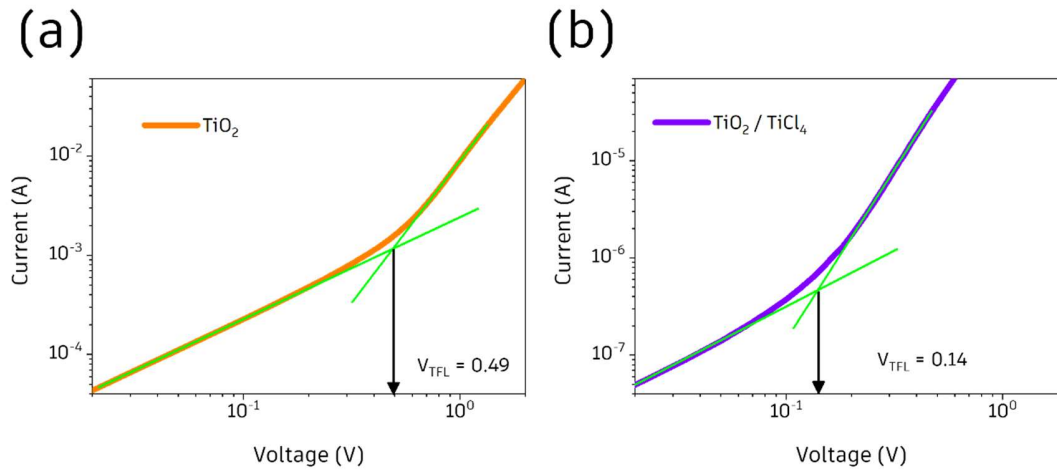


Figura 5.5. Curvas J-V en oscuridad y ejes Log-Log usando dispositivos de solo electrones con configuración: (a) FTO/TiO₂/Sb₂S₃/PCBM/Au, y (b) FTO/TiO₂.TiCl₄/Sb₂S₃/PCBM/Au.

5.1.5 Decaimiento de SPV

La espectroscopia de fotovoltaje superficial (SPV) también proporciona información sobre las modificaciones interfaciales ocasionadas por el tratamiento de TiCl₄. En la figura 5.6 (a) se muestran los decaimientos de SPV de las muestras TiO₂/Sb₂S₃ y TiO₂.TiCl₄/Sb₂S₃ bajo iluminación de 690 nm. Aquí es importante aclarar que el SPV se define como la diferencia entre la diferencia de potencial de contacto (CPD) bajo condiciones de luz y oscuridad. Los decaimientos de SPV presentan una región rápida (recombinación banda a banda) y una región exponencial (recombinación interfacial) [157]. Los tiempos de recombinación en la interfaz ETM/Sb₂S₃ se determinan ajustando los decaimientos de SPV a un modelo bi-exponencial [158], estimando 1351.3 s y 369.0 s para dispositivos con y sin tratamiento de TiCl₄, respectivamente. En consecuencia, esta diferencia destaca el comportamiento distinto del sistema TiO₂-TiCl₄/Sb₂S₃, que muestra una reducción pronunciada de los estados de trampa en la interfaz entre las capas de Sb₂S₃ y TiO₂-TiCl₄.

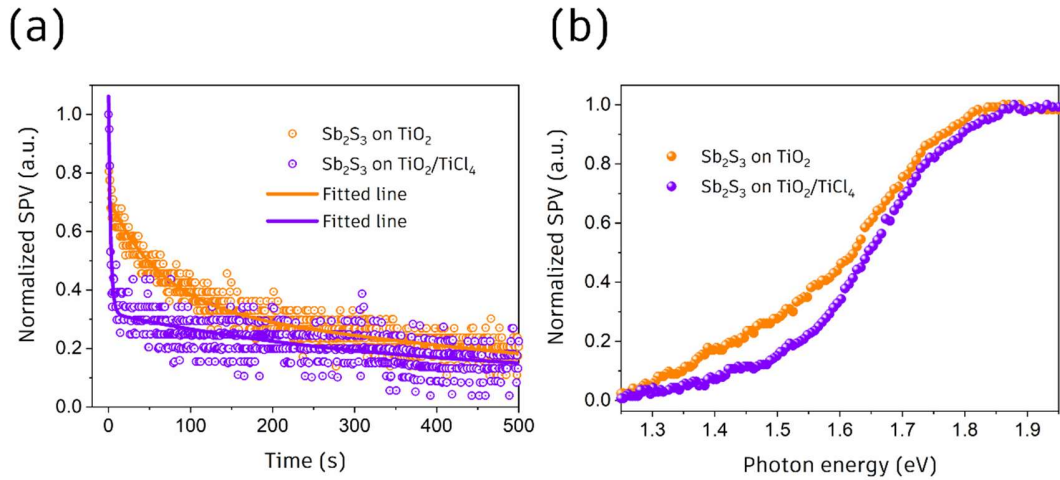


Figura 5.6. (a) Decaimiento normalizado de SPV y (b) espectro de SPV como función de la energía de los fotones de las películas de Sb₂S₃ depositadas sobre los sustratos TiO₂ y TiO₂-TiCl₄.

Además, los espectros SPV de Sb₂S₃ depositados en los sistemas TiO₂ y TiO₂-TiCl₄ se muestran en la figura 5.6 (b). Estos espectros evalúan las señales normalizadas de SPV por debajo y por encima de la energía de la brecha de banda prohibida del Sb₂S₃ como una función de la energía de los fotones. El SPV analiza las transiciones foto-inducidas de los electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción. Cuando se utiliza luz sub-brecha de banda, tanto los estados superficiales como los defectos asociados con trampas se vuelven evidentes. En la región espectral cercana a la energía de brecha de banda, los fotones pueden inducir cargas libres de los estados poco profundos del E_g , a menudo referidos como "estados cola", a alguna de las bandas. Los espectros SPV se asemejan estrechamente al espectro de absorción del Sb₂S₃ con un "onset" similar alrededor de 1.5 eV (figura 4.12), pero con un aumento gradual en la señal SPV. Cuando el SPV alcanza un punto de saturación, se forma una estructura en forma de "rodilla", el punto de inflexión de esa curva de forma de "rodilla" se asigna al E_g electrónico. Como se muestra en la figura 5.6 (b), ambas películas Sb₂S₃ muestran un valor de E_g electrónico de ~ 1.8 eV, que es similar al E_g óptico obtenido de la gráfica Tauc de la figura 4.12. La figura 5.6 (b) también exhibe que ambos sistemas muestran señales por debajo del E_g electrónico, indicando la presencia de estados cola cerca de la brecha de banda prohibida. En comparación con la muestra TiO₂-TiCl₄/Sb₂S₃, el espectro de SPV de la muestra TiO₂/Sb₂S₃ revela una mayor intensidad de la señal por debajo del E_g del Sb₂S₃, que está asociado con los estados trampa poco profundos. Estos hallazgos validan que los estados de trampa son responsables de las señales de SPV por debajo del borde de absorción y pueden ser pasivados después del tratamiento de TiCl₄.

Conclusiones

Se puede concluir que el objetivo general y los específicos se cumplieron de manera satisfactoria, obteniendo un dispositivo mejorado y un mayor entendimiento de los fenómenos limitativos de su desempeño. Así mismo, se encontraron nuevas líneas o preguntas de investigación, que podrían continuarse en otras tesis.

De los resultados de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Después del tratamiento con TiCl_4 , la capa de TiO_2 muestra cambios morfológicos. Pequeñas partículas de TiO_2 de entre 6 a 14 nm de diámetro, procedentes del tratamiento de TiCl_4 , reparan los defectos de la capa compacta de TiO_2 y mejoran la cobertura de la película sobre FTO. La fase de anatasa predominante tiene mayor cristalinidad, menor número de vacancias de oxígeno y menor densidad de grupos hidroxilo, consideradas trampas de portadores de carga. Adicionalmente, las posiciones energéticas del VBM y del CBM aumentan la fuerza motriz para la inyección de electrones fotoexcitados procedentes del Sb_2S_3 .
- El tratamiento con TiCl_4 sobre la capa compacta de TiO_2 aumenta la afinidad con los precursores de Sb_2S_3 , mejorando la humectabilidad de la solución precursora de Sb_2S_3 induciendo una película de Sb_2S_3 con mejor cobertura y características más suaves y compactas. Además, se encontró que el tratamiento de TiCl_4 regula el proceso de crecimiento de Sb_2S_3 y resulta en dominios con mayor contenido en azufre en el Sb_2S_3 . La orientación preferencial de los granos en la película Sb_2S_3 favorece los planos (hk1) y la reducción de los planos (hk0). Mediante mapeos Raman se descubrió que en el área de la película delgada de Sb_2S_3 predominan los dominios con alto contenido en azufre.
- Se obtuvieron mejores desempeños en los dispositivos fabricados con TiO_2 tratado con TiCl_4 . Mediante diferentes técnicas espectroscópicas se encontró que el desempeño fotovoltaico superior se debe a una menor tasa de recombinación en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ o en el Sb_2S_3 , dado que disminuye significativamente la densidad de estados trampa en la interfaz y en la película absorbadora. La resistencia a la recombinación es significativamente más grande en la interfaz modificada y por ende el tiempo de recombinación es casi 4 veces mayor en comparación con la heterounión de control.

Referencias

- [1] T. Todorov, O. Gunawan, S. J. Chey, T. G. De Monsabert, A. Prabhakar, and D. B. Mitzi, "Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7378–7381, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.TSF.2010.12.225.
- [2] U. A. Shah, S. Chen, G. M. G. Khalaf, Z. Jin, and H. Song, "Wide Bandgap Sb₂S₃ Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 31, no. 27, p. 2100265, Jul. 2021, doi: 10.1002/ADFM.202100265.
- [3] R. Kondrotas, C. Chen, and J. Tang, "Sb₂S₃ Solar Cells," *Joule*, vol. 2, no. 5, pp. 857–878, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.04.003.
- [4] M. Abulikemu *et al.*, "Microwave-synthesized tin oxide nanocrystals for low-temperature solution-processed planar junction organo-halide perovskite solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 17, pp. 7759–7763, May 2017, doi: 10.1039/C7TA00975E.
- [5] J. S. Eensalu *et al.*, "Sb₂S₃ Thin-Film Solar Cells Fabricated from an Antimony Ethyl Xanthate Based Precursor in Air," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 15, no. 36, pp. 42622–42636, Sep. 2023, doi: 10.1021/ACSAMI.3C08547/ASSET/IMAGES/LARGE/AM3C08547_0009.JPEG.
- [6] J. Han *et al.*, "Synergistic Effect through the Introduction of Inorganic Zinc Halides at the Interface of TiO₂ and Sb₂S₃ for High-Performance Sb₂S₃ Planar Thin-Film Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 39, pp. 44297–44306, Sep. 2020, doi: 10.1021/ACSAMI.0C11550/SUPPL_FILE/AMOC11550_SI_001.PDF.
- [7] J. Dong, Y. Liu, Z. Wang, and Y. Zhang, "Boosting VOC of antimony chalcogenide solar cells: A review on interfaces and defects," *Nano Select*, vol. 2, no. 10, pp. 1818–1848, 2021, doi: 10.1002/nano.202000288.
- [8] T. Englman, E. Terkieltaub, and L. Etgar, "High Open Circuit Voltage in Sb₂S₃/Metal Oxide-Based Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 23, pp. 12904–12909, Jun. 2015, doi: 10.1021/ACS.JPCC.5B04231/ASSET/IMAGES/ACS.JPCC.5B04231.SOCIAL.JPEG_V03.
- [9] S. S. Shin, S. J. Lee, and S. Il Seok, "Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 47, p. 1900455, Nov. 2019, doi: 10.1002/ADFM.201900455.
- [10] C. Lan *et al.*, "Enhanced Charge Extraction of Li-Doped TiO₂ for Efficient Thermal-Evaporated Sb₂S₃ Thin Film Solar Cells," *Materials 2018, Vol. 11, Page 355*, vol. 11, no. 3, p. 355, Feb. 2018, doi: 10.3390/MA11030355.
- [11] M. Ishaq *et al.*, "High Open-Circuit Voltage in Full-Inorganic Sb₂S₃ Solar Cell via Modified Zn-Doped TiO₂ Electron Transport Layer," *Solar RRL*, vol. 4, no. 12, p. 2000551, Dec. 2020, doi: 10.1002/SOLR.202000551.

- [12] Y. C. Choi, D. U. Lee, J. H. Noh, E. K. Kim, and S. Il Seok, "Highly Improved Sb_2S_3 Sensitized-Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells and Quantification of Traps by Deep-Level Transient Spectroscopy," *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 23, pp. 3587–3592, Jun. 2014, doi: 10.1002/adfm.201304238.
- [13] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, Nov. 2012, doi: 10.1126/SCIENCE.1228604.
- [14] F. Zhang *et al.*, "Dopant-Free Donor (D)– π –D– π –D Conjugated Hole-Transport Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 18, pp. 2578–2585, Sep. 2016, doi: 10.1002/CSSC.201600905.
- [15] J. Burschka *et al.*, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013, doi: 10.1038/NATURE12340.
- [16] K. Zhu, N. Kopidakis, N. R. Neale, J. Van De Lagemaat, and A. J. Frank, "Influence of surface area on charge transport and recombination in dye-sensitized TiO_2 solar cells," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 50, pp. 25174–25180, Dec. 2006, doi: 10.1021/JP065284.
- [17] A. Marchioro, A. Dualeh, A. Punzi, M. Grätzel, and J. E. Moser, "Effect of posttreatment of titania mesoscopic films by TiCl_4 in solid-state dye-sensitized solar cells: A time-resolved spectroscopy study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 51, pp. 26721–26727, Dec. 2012, doi: 10.1021/JP309799U/SUPPL_FILE/JP309799U_SI_002.PDF.
- [18] S. G. Adhikari, A. Shamsaldeen, and G. G. Andersson, "The effect of TiCl_4 treatment on the performance of dye-sensitized solar cells," *Journal of Chemical Physics*, vol. 151, no. 16, 2019, doi: 10.1063/1.5125996.
- [19] S. W. Lee, K. S. Ahn, K. Zhu, N. R. Neale, and A. J. Frank, "Effects of TiCl_4 treatment of nanoporous TiO_2 films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 40, pp. 21285–21290, Oct. 2012, doi: 10.1021/JP3079887/ASSET/IMAGES/JP3079887.SOCIAL.JPEG_V03.
- [20] V. Ostapchenko, Q. Huang, Q. Zhang, and C. Zhao, "Effect of TiCl_4 treatment on different TiO_2 blocking layer deposition methods," *Int J Electrochem Sci*, vol. 12, no. 3, pp. 2262–2271, 2017, doi: 10.20964/2017.03.61.
- [21] H. Choi *et al.*, "The effect of TiCl_4 -treated TiO_2 compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 3, pp. 737–741, 2012, doi: 10.1016/j.cap.2011.10.011.
- [22] P. M. Sommeling *et al.*, "Influence of a TiCl_4 Post-Treatment on Nanocrystalline TiO_2 Films in Dye-Sensitized Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 39, pp. 19191–19197, Oct. 2006, doi: 10.1021/JP061346K.

- [23] O. A. Jaramillo-Quintero, Y. A. Alarcón-Altamirano, R. A. Miranda-Gamboa, and M. E. Rincón, "Interfacial engineering by non-toxic graphene-based nanoribbons for improved performance of planar Sb₂S₃ solar cells," *Appl Surf Sci*, vol. 526, p. 146705, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.146705.
- [24] A. Baron Jaimes, O. A. Jaramillo-Quintero, R. A. Miranda Gamboa, A. Medina-Flores, and M. E. Rincon, "Functional ZnO/TiO₂ Bilayer as Electron Transport Material for Solution-Processed Sb₂S₃ Solar Cells," *Solar RRL*, vol. 5, no. 3, p. 2000764, Mar. 2021, doi: 10.1002/SOLR.202000764.
- [25] O. A. Jaramillo-Quintero, A. Baron-Jaimes, R. A. Miranda-Gamboa, and M. E. Rincon, "Cadmium-free ZnS interfacial layer for hydrothermally processed Sb₂S₃ solar cells," *Solar Energy*, vol. 224, pp. 697–702, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.SOLENER.2021.06.037.
- [26] Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, and G. Hodes, "Sb₂S₃-sensitized nanoporous TiO₂ solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 11, pp. 4254–4256, Mar. 2009, doi: 10.1021/JP900302B/SUPPL_FILE/JP900302B_SI_001.PDF.
- [27] S. Ito, K. Tsujimoto, D. C. Nguyen, K. Manabe, and H. Nishino, "Doping effects in Sb₂S₃ absorber for full-inorganic printed solar cells with 5.7% conversion efficiency," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 16749–16754, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2013.02.069.
- [28] S. J. Moon, Y. Itzhaik, J. H. Yum, S. M. Zakeeruddin, G. Hodes, and M. Grätzel, "Sb₂S₃-Based mesoscopic solar cell using an organic hole conductor," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 10, pp. 1524–1527, May 2010, doi: 10.1021/JZ100308Q/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2010-00308Q_0006.JPEG.
- [29] J. A. Chang *et al.*, "High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells," *Nano Lett*, vol. 10, no. 7, pp. 2609–2612, Jul. 2010, doi: 10.1021/NL101322H/SUPPL_FILE/NL101322H_SI_001.PDF.
- [30] J. A. Chang *et al.*, "Panchromatic photon-harvesting by hole-conducting materials in inorganic-organic heterojunction sensitized-solar cell through the formation of nanostructured electron channels," *Nano Lett*, vol. 12, no. 4, pp. 1863–1867, Apr. 2012, doi: 10.1021/NL204224V/SUPPL_FILE/NL204224V_SI_001.PDF.
- [31] A. Darga *et al.*, "On charge carrier recombination in Sb₂S₃ and its implication for the performance of solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 40, pp. 20525–20530, Oct. 2013, doi: 10.1021/JP4072394/ASSET/IMAGES/JP-2013-072394_M007.GIF.
- [32] Y. C. Choi, D. U. Lee, J. H. Noh, E. K. Kim, and S. Il Seok, "Highly Improved Sb₂S₃ Sensitized-Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells and Quantification of Traps by Deep-Level Transient Spectroscopy," *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 23, pp. 3587–3592, Jun. 2014, doi: 10.1002/ADFM.201304238.
- [33] P. P. Boix *et al.*, "From flat to nanostructured photovoltaics: Balance between thickness of the absorber and charge screening in sensitized solar cells," *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 873–880, Jan. 2012, doi: 10.1021/NN204382K/SUPPL_FILE/NN204382K_SI_001.PDF.

- [34] S. J. Sung *et al.*, "Systematic control of nanostructured interfaces of planar Sb₂S₃ solar cells by simple spin-coating process and its effect on photovoltaic properties," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 56, pp. 196–202, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.JIEC.2017.07.012.
- [35] X. Wang, J. Li, W. Liu, S. Yang, C. Zhu, and T. Chen, "A fast chemical approach towards Sb₂S₃ film with a large grain size for high-performance planar heterojunction solar cells," *Nanoscale*, vol. 9, no. 10, pp. 3386–3390, Mar. 2017, doi: 10.1039/C7NR00154A.
- [36] D. H. Kim *et al.*, "Highly reproducible planar Sb₂S₃-sensitized solar cells based on atomic layer deposition," *Nanoscale*, vol. 6, no. 23, pp. 14549–14554, Nov. 2014, doi: 10.1039/C4NR04148H.
- [37] R. Tang *et al.*, "N-Type Doping of Sb₂S₃ Light-Harvesting Films Enabling High-Efficiency Planar Heterojunction Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 36, pp. 30314–30321, Sep. 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.8B08965/SUPPL_FILE/AM8B08965_SI_001.PDF.
- [38] C. Jiang, R. Tang, X. Wang, H. Ju, G. Chen, and T. Chen, "Alkali Metals Doping for High-Performance Planar Heterojunction Sb₂S₃ Solar Cells," *Solar RRL*, vol. 3, no. 1, p. 1800272, Jan. 2019, doi: 10.1002/SOLR.201800272.
- [39] X. Jin *et al.*, "In Situ Growth of [hk1]-Oriented Sb₂S₃ for Solution-Processed Planar Heterojunction Solar Cell with 6.4% Efficiency," *Adv Funct Mater*, vol. 30, no. 35, p. 2002887, Aug. 2020, doi: 10.1002/ADFM.202002887.
- [40] R. Tang *et al.*, "Vacuum assisted solution processing for highly efficient Sb₂S₃ solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 34, pp. 16322–16327, Aug. 2018, doi: 10.1039/C8TA05614E.
- [41] J. Han *et al.*, "Solution-Processed Sb₂S₃ Planar Thin Film Solar Cells with a Conversion Efficiency of 6.9% at an Open Circuit Voltage of 0.7 v Achieved via Surface Passivation by a SbCl₃ Interface Layer," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 4, pp. 4970–4979, Jan. 2020, doi: 10.1021/ACSAMI.9B15148/SUPPL_FILE/AM9B15148_SI_001.PDF.
- [42] S. Wang *et al.*, "A Novel Multi-Sulfur Source Collaborative Chemical Bath Deposition Technology Enables 8%-Efficiency Sb₂S₃ Planar Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 34, no. 41, p. 2206242, Oct. 2022, doi: 10.1002/ADMA.202206242.
- [43] L. Cojocaru, S. Uchida, Y. Sanehira, J. Nakazaki, T. Kubo, and H. Segawa, "Surface treatment of the compact TiO₂ layer for efficient planar heterojunction perovskite solar cells," *Chem Lett*, vol. 44, no. 5, pp. 674–676, 2015, doi: 10.1246/cl.150068.
- [44] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature 1991 353:6346*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991, doi: 10.1038/353737a0.
- [45] Q. Tang, H. Zhang, Y. Meng, B. He, and L. Yu, "Dissolution Engineering of Platinum Alloy Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 54, no. 39, pp. 11448–11452, Sep. 2015, doi: 10.1002/ANIE.201505339.

- [46] W. Sun, K. L. Choy, and M. Wang, "The role of thickness control and interface modification in assembling efficient planar perovskite solar cells," *Molecules*, vol. 24, no. 19, 2019, doi: 10.3390/molecules24193466.
- [47] T. N. Murakami *et al.*, "Adjustment of Conduction Band Edge of Compact TiO₂ Layer in Perovskite Solar Cells Through TiCl₄ Treatment," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 42, pp. 36708–36714, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b07496.
- [48] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, and N. J. Bakker, "Influence of the TiCl₄ treatment on nanocrystalline TiO₂ films in dye-sensitized solar cells. 2. Charge density, band edge shifts, and quantification of recombination losses at short circuit," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 37, pp. 14001–14010, Sep. 2007, doi: 10.1021/JP073056P/SUPPL_FILE/JP073056PSI20070716_110935.PDF.
- [49] M. Liu, M. Endo, A. Shimazaki, A. Wakamiya, and Y. Tachibana, "Excitation Wavelength Dependent Interfacial Charge Transfer Dynamics in a CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Film," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 31, no. 5, pp. 633–642, Jun. 2018, doi: 10.2494/PHOTOPOLYMER.31.633.
- [50] S. Makuta, M. Liu, M. Endo, H. Nishimura, A. Wakamiya, and Y. Tachibana, "Photo-excitation intensity dependent electron and hole injections from lead iodide perovskite to nanocrystalline TiO₂ and spiro-OMeTAD," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 4, pp. 673–676, Dec. 2015, doi: 10.1039/C5CC06518F.
- [51] E. Wang, P. Chen, X. Yin, B. Gao, and W. Que, "Boosting efficiency of planar heterojunction perovskite solar cells by a low temperature TiCl₄ treatment," *J Adv Dielectr*, vol. 8, no. 2, pp. 2–8, 2018, doi: 10.1142/S2010135X18500091.
- [52] Z. Liu *et al.*, "Low-Temperature TiO_x Compact Layer for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 17, pp. 11076–11083, May 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.5B12123/SUPPL_FILE/AM5B12123_SI_001.PDF.
- [53] J. L. Gray, "The Physics of the Solar Cell," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Second., A. Luque and S. Hegedus, Eds., Indiana, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 2003, pp. 61–112.
- [54] "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL." Accessed: Nov. 29, 2023. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [55] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, Jul. 2018, doi: 10.1002/PIP.3040.
- [56] "Third Generation Photovoltaics," *Third Generation Photovoltaics*, 2006, doi: 10.1007/B137807.
- [57] B. M. Rajbongshi and A. Verma, "Emerging nanotechnology for third generation photovoltaic cells," *Nanotechnology: Applications in Energy, Drug and Food*, pp. 99–133, Jan. 2019, doi: 10.1007/978-3-319-99602-8_5/FIGURES/13.

- [58] M. E. Yeoh and K. Y. Chan, "A Review on Semitransparent Solar Cells for Real-Life Applications Based on Dye-Sensitized Technology," *IEEE J Photovolt*, vol. 11, no. 2, pp. 354–361, Mar. 2021, doi: 10.1109/JPHOTOV.2020.3047199.
- [59] V. Pramananda, T. A. H. Fityay, and E. Misran, "Anthocyanin as natural dye in DSSC fabrication: A review," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1122, no. 1, p. 012104, Mar. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1122/1/012104.
- [60] D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques," *Nature Photonics* 2013 8:2, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, Dec. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.
- [61] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 8, pp. 5848–5860, Oct. 2012, doi: 10.1016/J.RSER.2012.04.044.
- [62] M. N. Mustafa and Y. Sulaiman, "Review on the effect of compact layers and light scattering layers on the enhancement of dye-sensitized solar cells," *Solar Energy*, vol. 215, pp. 26–43, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.SOLENER.2020.12.030.
- [63] Y. Zhou, L. M. Herz, A. K. Y. Jen, and M. Saliba, "Advances and challenges in understanding the microscopic structure–property–performance relationship in perovskite solar cells," *Nature Energy* 2022 7:9, vol. 7, no. 9, pp. 794–807, Sep. 2022, doi: 10.1038/s41560-022-01096-5.
- [64] L. Qiu *et al.*, "Scalable Fabrication of Stable High Efficiency Perovskite Solar Cells and Modules Utilizing Room Temperature Sputtered SnO₂ Electron Transport Layer," *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 47, p. 1806779, Nov. 2019, doi: 10.1002/ADFM.201806779.
- [65] P. G. V. Sampaio and M. O. A. González, "A review on organic photovoltaic cell," *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 13, pp. 17813–17828, Oct. 2022, doi: 10.1002/ER.8456.
- [66] C. Li *et al.*, "Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells," *Nature Energy* 2021 6:6, vol. 6, no. 6, pp. 605–613, May 2021, doi: 10.1038/s41560-021-00820-x.
- [67] Z. Hu, Z. Wang, Q. An, and F. Zhang, "Semitransparent polymer solar cells with 12.37% efficiency and 18.6% average visible transmittance," *Sci Bull (Beijing)*, vol. 65, no. 2, pp. 131–137, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.SCIB.2019.09.016.
- [68] N. Shah *et al.*, "A Review of Third Generation Solar Cells," *Processes* 2023, Vol. 11, Page 1852, vol. 11, no. 6, p. 1852, Jun. 2023, doi: 10.3390/PR11061852.
- [69] H. Meng, F. Zhang, Z. Mo, Q. Xia, M. Zhong, and J. He, "Energy transfer in hybrid 0D-CdSe quantum dot/2D-WSe₂ near-infrared photodetectors," *J Phys D Appl Phys*, vol. 55, no. 44, p. 444006, Sep. 2022, doi: 10.1088/1361-6463/AC8EBF.
- [70] N. T. K. Chung, P. T. Nguyen, H. T. Tung, and D. H. Phuc, "Quantum Dot Sensitized Solar Cell: Photoanodes, Counter Electrodes, and Electrolytes," *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 2638, vol. 26, no. 9, p. 2638, Apr. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26092638.

- [71] H. Lei, J. Chen, Z. Tan, and G. Fang, "Review of Recent Progress in Antimony Chalcogenide-Based Solar Cells: Materials and Devices," *Solar RRL*, vol. 3, no. 6, p. 1900026, Jun. 2019, doi: 10.1002/SOLR.201900026.
- [72] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency," *Nature* 2012 485:7399, vol. 485, no. 7399, pp. 486–489, May 2012, doi: 10.1038/nature11067.
- [73] J. Dong, Y. Liu, Z. Wang, and Y. Zhang, "Boosting VOC of antimony chalcogenide solar cells: A review on interfaces and defects," *Nano Select*, vol. 2, no. 10, pp. 1818–1848, Oct. 2021, doi: 10.1002/NANO.202000288.
- [74] C. Chen and J. Tang, "Open-Circuit Voltage Loss of Antimony Chalcogenide Solar Cells: Status, Origin, and Possible Solutions," *ACS Energy Lett*, vol. 5, no. 7, pp. 2294–2304, Jul. 2020, doi: 10.1021/ACSENERGYLETT.0C00940/SUPPL_FILE/NZ0C00940_SI_001.PDF.
- [75] S. Seo, S. Jeong, H. Park, H. Shin, and N. G. Park, "Atomic layer deposition for efficient and stable perovskite solar cells," *Chemical Communications*, vol. 55, no. 17, pp. 2403–2416, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8CC09578G.
- [76] P. AndUlWürfel and Physics, "Physics of Solar Cells From," p. Wiley-VCH, 2016, Accessed: Dec. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-ae/Physics+of+Solar+Cells%3A+From+Basic+Principles+to+Advanced+Concepts%2C+3rd+Edition-p-9783527413126>
- [77] B. Zhang and X. Qian, "Competing Superior Electronic Structure and Complex Defect Chemistry in Quasi-One-Dimensional Antimony Chalcogenide Photovoltaic Absorbers," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 5, no. 1, pp. 492–502, Jan. 2022, doi: 10.1021/ACSAEM.1C03023/SUPPL_FILE/AE1C03023_SI_001.PDF.
- [78] H. Deng *et al.*, "Quasiepitaxy Strategy for Efficient Full-Inorganic Sb₂S₃ Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 31, p. 1901720, Aug. 2019, doi: 10.1002/ADFM.201901720.
- [79] M. R. Filip, C. E. Patrick, and F. Giustino, "GW quasiparticle band structures of stibnite, antimonelite, bismuthinite, and guanajuatite," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 87, no. 20, Jan. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.205125.
- [80] T. Fujita, K. Takiyama, T. Oda, K. Kurita, and K. Kurita, "The Fundamental Absorption Edge and Electronic Structure in Sb₂S₃," <https://doi.org/10.1143/JPSJ.56.3734>, vol. 56, no. 10, pp. 3734–3739, Nov. 2013, doi: 10.1143/JPSJ.56.3734.
- [81] L. Guo *et al.*, "Scalable and efficient Sb₂S₃ thin-film solar cells fabricated by close space sublimation," *APL Mater*, vol. 7, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1063/1.5090773/122712.
- [82] L. Yu, R. S. Kokenyesi, D. A. Keszler, and A. Zunger, "Inverse Design of High Absorption Thin-Film Photovoltaic Materials," *Adv Energy Mater*, vol. 3, no. 1, pp. 43–48, Jan. 2013, doi: 10.1002/AENM.201200538.
- [83] H. Zhang and J. F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *J Mater Chem*, vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, Jan. 1998, doi: 10.1039/A802619J.

- [84] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase," *J Am Chem Soc*, vol. 118, no. 28, pp. 6716–6723, Jul. 1996, doi: 10.1021/JA954172L.
- [85] V. Mishra *et al.*, "Investigation of temperature-dependent optical properties of TiO₂ using diffuse reflectance spectroscopy," *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 3, pp. 1–8, Mar. 2019, doi: 10.1007/S42452-019-0253-6/FIGURES/9.
- [86] D. O. Scanlon *et al.*, "Band alignment of rutile and anatase TiO₂," *Nature Materials* 2013 12:9, vol. 12, no. 9, pp. 798–801, Jul. 2013, doi: 10.1038/nmat3697.
- [87] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, and J. B. Goodenough, "Impurity levels of iron-group ions in TiO₂(II)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 40, no. 12, pp. 1129–1140, Jan. 1979, doi: 10.1016/0022-3697(79)90148-3.
- [88] H. K. Ardakani, "Electrical and optical properties of in situ 'hydrogen-reduced' titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation," *Thin Solid Films*, vol. 248, no. 2, pp. 234–239, Aug. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90017-5.
- [89] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem Rev*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, Jul. 2007, doi: 10.1021/CR0500535/ASSET/CR0500535.FP.PNG_V03.
- [90] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, and P. Wang, "Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications," *Chem Rev*, vol. 114, no. 19, pp. 10095–10130, Oct. 2014, doi: 10.1021/CR400606N/ASSET/CR400606N.FP.PNG_V03.
- [91] X. Chen and S. S. Mao, "Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 6, no. 4, pp. 906–925, Apr. 2006, doi: 10.1166/JNN.2006.160.
- [92] M. Cargnello, T. R. Gordon, and C. B. Murray, "Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals," *Chem Rev*, vol. 114, no. 19, pp. 9319–9345, Oct. 2014, doi: 10.1021/CR500170P.
- [93] M. Gopal, W. J. Moberly Chan, and L. C. De Jonghe, "Room temperature synthesis of crystalline metal oxides," *J Mater Sci*, vol. 32, no. 22, pp. 6001–6008, Nov. 1997, doi: 10.1023/A:1018671212890/METRICAL.
- [94] M. Z. Yahaya *et al.*, "Recent Characterisation of Sol-Gel Synthesised TiO₂ Nanoparticles," *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, Jul. 2017, doi: 10.5772/67822.
- [95] S. S. Watson, D. Beydoun, J. A. Scott, and R. Amal, "The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles," *Chemical Engineering Journal*, vol. 95, no. 1–3, pp. 213–220, Sep. 2003, doi: 10.1016/S1385-8947(03)00107-4.
- [96] D. Ganguli, "Sol-gel processing of materials for electronic and related applications," *Bulletin of Materials Science*, vol. 15, no. 5, pp. 421–430, Aug. 1992, doi: 10.1007/BF02745291/METRICAL.

- [97] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, Dec. 2005, doi: 10.1143/JJAP.44.8269/XML.
- [98] H. Yin *et al.*, "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂," *J Mater Chem*, vol. 11, no. 6, pp. 1694–1703, Jan. 2001, doi: 10.1039/B008974P.
- [99] A. Prathan *et al.*, "Controlled Structure and Growth Mechanism behind Hydrothermal Growth of TiO₂ Nanorods," *Scientific Reports 2020 10:1*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, May 2020, doi: 10.1038/s41598-020-64510-6.
- [100] R. C. Mehrotra and A. Singh, "Chemistry of oxo-alkoxides of metals," *Chem Soc Rev*, vol. 25, no. 1, pp. 1–13, Jan. 1996, doi: 10.1039/CS9962500001.
- [101] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. 1. Solution chemistry of Ti(OH)(4-n)⁺(n) complexes," *J Colloid Interface Sci*, vol. 252, no. 2, pp. 339–346, 2002, doi: 10.1006/JCIS.2002.8454.
- [102] H. K. Adli, T. Harada, S. Nakanishi, and S. Ikeda, "Effects of TiCl₄ treatment on the structural and electrochemical properties of a porous TiO₂ layer in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 39, pp. 26898–26905, Oct. 2017, doi: 10.1039/C7CP04132B.
- [103] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chemistry of Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 663–671, 1995, doi: 10.1021/CM00052A010/ASSET/CM00052A010.FP.PNG_V03.
- [104] Z. Wu *et al.*, "Improving the Electron Transport Performance of TiO₂ Film by Regulating TiCl₄ Post-Treatment for High-Efficiency Carbon-Based Perovskite Solar Cells," *Small*, vol. 19, no. 29, p. 2300690, Jul. 2023, doi: 10.1002/SMLL.202300690.
- [105] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy - John R. Ferraro*, Second. San Diego, California USA: Academic Press, 2003. Accessed: Feb. 08, 2024. [Online]. Available: https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=9_s-XBnLcMcC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Introductory+Raman+Spectroscopy+John+R.+Ferraro,+Ka+zuo+Nakamoto+and+Chris+W.+B&ots=qvQaHq6tyb&sig=RX_aQxy9v4uL1cSY7TqoBxxbmBE#v=onepage&q&f=false
- [106] L. Kronik and Y. Shapira, "Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications," *Surf Sci Rep*, vol. 37, no. 1–5, pp. 1–206, Dec. 1999, doi: 10.1016/S0167-5729(99)00002-3.
- [107] J. Liu, X. Chen, H. Wang, al -, and V. Donchev, "Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor materials for optoelectronic applications," *Mater Res Express*, vol. 6, no. 10, p. 103001, Aug. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/AB3BF0.

- [108] L. Kronik and Y. Shapira, "SEMICONDUCTOR PHYSICS | Surface Photovoltage Spectroscopy of Semiconductors," *Encyclopedia of Modern Optics, Five-Volume Set*, pp. 36–43, Jan. 2005, doi: 10.1016/B0-12-369395-0/00631-X.
- [109] A. Henning *et al.*, "Kelvin probe force microscopy of nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes," *Beilstein Journal of Nanotechnology* 4:49, vol. 4, no. 1, pp. 418–428, Jul. 2013, doi: 10.3762/BJNANO.4.49.
- [110] J. Lagowski, P. Edelman, and A. Morawski, "Non-contact deep level transient spectroscopy (DLTS) based on surface photovoltage," *Semicond Sci Technol*, vol. 7, no. 1A, p. A211, Jan. 1992, doi: 10.1088/0268-1242/7/1A/041.
- [111] J. Sinkkonen, S. Novikov, and A. Varpula, "Characterization of surface states by SPV-transient," *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 3, pp. 662–664, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.APSUSC.2008.07.008.
- [112] Y. Turkulets and I. Shalish, "Surface properties of semiconductors from post-illumination photovoltage transient," *Surfaces and Interfaces*, vol. 24, p. 101052, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101052.
- [113] T. Majumder *et al.*, "Photoelectrochemical and photosensing behaviors of hydrothermally grown ZnO nanorods," *J Appl Phys*, vol. 116, no. 3, Jul. 2014, doi: 10.1063/1.4890978.
- [114] J. A. Röhr, D. Moia, S. A. Haque, T. Kirchartz, and J. Nelson, "Exploring the validity and limitations of the Mott–Gurney law for charge-carrier mobility determination of semiconducting thin-films," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, no. 10, p. 105901, Feb. 2018, doi: 10.1088/1361-648X/AAABAD.
- [115] S. L. M. Van Mensfoort and R. Coehoorn, "Effect of Gaussian disorder on the voltage dependence of the current density in sandwich-type devices based on organic semiconductors," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 78, no. 8, p. 085207, Aug. 2008, doi: 10.1103/PHYSREVB.78.085207/FIGURES/11/MEDIUM.
- [116] J. A. Röhr, T. Kirchartz, and J. Nelson, "On the correct interpretation of the low voltage regime in intrinsic single-carrier devices," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 20, p. 205901, Apr. 2017, doi: 10.1088/1361-648X/AA66CC.
- [117] H. FRÖHLICH, "Electronic Processes in Ionic Crystals," *Nature* 1949 164:4166, vol. 164, no. 4166, pp. 377–377, Sep. 1949, doi: 10.1038/164377a0.
- [118] X. Hu, H. Wang, M. Wang, and Z. Zang, "Interfacial defects passivation using fullerene-polymer mixing layer for planar-structure perovskite solar cells with negligible hysteresis," *Solar Energy*, vol. 206, pp. 816–825, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.SOLENER.2020.06.057.
- [119] Susana Ramos Terrón, "FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITA DE NUEVA COMPOSICIÓN," Universidad de Sevilla, Sevilla, España, 2018.
- [120] Oscar Andres Jaramillo Quintero, "Dispositivos optoelectrónicos basados en arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D y Perovskitas híbridas de plomo con metilamonio," Instituto de Energías Renovables, UNAM, Ciudad de México, 2016.

- [121] H. S. Kim *et al.*, "Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells," *Nature Communications* 2013 4:1, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Jul. 2013, doi: 10.1038/ncomms3242.
- [122] J. Chen *et al.*, "Growth of Compact CH₃NH₃PbI₃ Thin Films Governed by the Crystallization in PbI₂ Matrix for Efficient Planar Perovskite Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 10, pp. 8649–8658, Mar. 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.7B18667/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2017-186674_0008.JPEG.
- [123] Y. Xu *et al.*, "Comprehensive understanding of TiCl₄ treatment on the compact TiO₂ layer in planar perovskite solar cells with efficiencies over 20%," *J Alloys Compd*, vol. 787, pp. 1082–1088, May 2019, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.02.027.
- [124] P. R. Jubu, F. K. Yam, V. M. Igba, and K. P. Beh, "Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of β -Ga₂O₃," *J Solid State Chem*, vol. 290, p. 121576, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.JSSC.2020.121576.
- [125] L. Wang *et al.*, "Fabrication of predominantly Mn⁴⁺-Doped TiO₂ nanoparticles under equilibrium conditions and their application as visible-light photocatalysts," *Chem Asian J*, vol. 9, no. 7, pp. 1904–1912, 2014, doi: 10.1002/ASIA.201402114.
- [126] B. Zhang, Y. Tian, J. X. Zhang, and W. Cai, "The characterization of fluorine doped tin oxide films by Fourier Transformation Infrared spectrum," *Mater Lett*, vol. 64, no. 24, pp. 2707–2709, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.MATLET.2010.08.065.
- [127] B. Choudhury and A. Choudhury, "Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles," *J Lumin*, vol. 132, no. 1, pp. 178–184, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2011.08.020.
- [128] M. Ocaña, V. Fornés, J. V. G. Ramos, and C. J. Serna, "Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders," *J Solid State Chem*, vol. 75, no. 2, pp. 364–372, Aug. 1988, doi: 10.1016/0022-4596(88)90176-4.
- [129] D. Georgescu, L. Baia, O. Ersen, M. Baia, and S. Simon, "Experimental assessment of the phonon confinement in TiO₂ anatase nanocrystallites by Raman spectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 7, pp. 876–883, Jul. 2012, doi: 10.1002/JRS.3103.
- [130] E. J. Ekoi, A. Gowen, R. Dorrepaal, and D. P. Dowling, "Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties," *Results Phys*, vol. 12, pp. 1574–1585, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.RINP.2019.01.054.
- [131] D. Bersani, P. P. Lottici, and X. Z. Ding, "Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals," *Appl Phys Lett*, vol. 72, no. 1, p. 73, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.120648.
- [132] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn," *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, Nov. 2010, doi: 10.1016/J.APSUSC.2010.07.086.

- [133] M. C. Biesinger *et al.*, "Quantitative chemical state XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides," *J Phys Conf Ser*, vol. 100, no. 1, p. 012025, Mar. 2008, doi: 10.1088/1742-6596/100/1/012025.
- [134] A. Ghobadi, T. G. U. Ghobadi, F. Karadas, and E. Ozbay, "Angstrom Thick ZnO Passivation Layer to Improve the Photoelectrochemical Water Splitting Performance of a TiO₂ Nanowire Photoanode: The Role of Deposition Temperature," *Scientific Reports 2018 8:1*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, Nov. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-34248-3.
- [135] A. Posada-Borbón, N. Bosio, and H. Grönbeck, "On the signatures of oxygen vacancies in O1s core level shifts," *Surf Sci*, vol. 705, p. 121761, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.SUSC.2020.121761.
- [136] T. Liu *et al.*, "Interfacial Modification through a Multifunctional Molecule for Inorganic Perovskite Solar Cells with over 18% Efficiency," *Solar RRL*, vol. 4, no. 9, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1002/solr.202000205.
- [137] Z. Ren, N. Wang, P. Wei, M. Cui, X. Li, and C. Qin, "Ultraviolet-ozone modification on TiO₂ surface to promote both efficiency and stability of low-temperature planar perovskite solar cells," *Chemical Engineering Journal*, vol. 393, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124731.
- [138] "2019 Low-Temperature In Situ Amino Functionalization of TiO₂ Nanoparticles Sharpens Electron Management Achieving over 21% Efficient Planar Perovskite Solar Cells.pdf."
- [139] J. Li *et al.*, "Manipulating the morphology of CdS/Sb₂S₃ heterojunction using a Mg-doped tin oxide buffer layer for highly efficient solar cells," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 66, pp. 374–381, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JEICHEM.2021.08.029.
- [140] J. Chen *et al.*, "Preferentially oriented large antimony trisulfide single-crystalline cuboids grown on polycrystalline titania film for solar cells," *Communications Chemistry 2019 2:1*, vol. 2, no. 1, pp. 1–9, Oct. 2019, doi: 10.1038/s42004-019-0225-1.
- [141] S. J. Lee *et al.*, "Approach to Transparent Photovoltaics Based on Wide Band Gap Sb₂S₃Absorber Layers and Optics-Based Device Optimization," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 12, Dec. 2020, doi: 10.1021/ACSAEM.0C02552/ASSET/IMAGES/LARGE/AE0C02552_0006.JPEG.
- [142] H. Zhang *et al.*, "Controllable orientations for Sb₂S₃ solar cells by vertical VTD method," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 28, no. 8, pp. 823–832, Aug. 2020, doi: 10.1002/PIP.3278.
- [143] J. S. Eensalu, A. Katerski, E. Kärber, I. O. Acik, A. Mere, and M. Krunk, "Uniform Sb₂S₃ optical coatings by chemical spray method," *Beilstein Journal of Nanotechnology 10:18*, vol. 10, no. 1, pp. 198–210, Jan. 2019, doi: 10.3762/BJNANO.10.18.
- [144] R. Parize, T. Cossuet, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, E. Appert, and V. Consonni, "In situ analysis of the crystallization process of Sb₂S₃ thin films by Raman scattering and X-ray

- diffraction," *Mater Des*, vol. 121, pp. 1–10, May 2017, doi: 10.1016/J.MATDES.2017.02.034.
- [145] A. Maiti, S. Chatterjee, and A. J. Pal, "Sulfur-Vacancy Passivation in Solution-Processed Sb₂S₃ Thin Films: Influence on Photovoltaic Interfaces," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 1, pp. 810–821, Jan. 2020, doi: 10.1021/ACSAEM.9B01951/SUPPL_FILE/AE9B01951_SI_001.PDF.
- [146] S. Kharbish, E. Libowitzky, and A. Beran, "Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS₃ groups (X = Sb,Bi) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite," *European Journal of Mineralogy*, vol. 21, no. 2, pp. 325–333, Apr. 2009, doi: 10.1127/0935-1221/2009/0021-1914.
- [147] P. Sereni, M. Musso, P. Knoll, P. Blaha, K. Schwarz, and G. Schmidt, "Polarization-Dependent Raman Characterization of Stibnite (Sb₂S₃)," *AIP Conf Proc*, vol. 1267, no. 1, pp. 1131–1132, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3482339.
- [148] M. Medles *et al.*, "Raman and optical studies of spray pyrolysed Sb₂S₃ thin films," *researchgate.net*, vol. 16, no. 6, pp. 726–731, Accessed: Jun. 06, 2023. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Mourad-Medles/publication/322486619_Raman_and_optical_studies_of_spray_pyrolysed_Sb_2_S_3_thin_films/links/5e0f75eba6fdcc28375618ac/Raman-and-optical-studies-of-spray-pyrolysed-Sb-2-S-3-thin-films.pdf
- [149] J. Ibáñez *et al.*, "Structural, Vibrational, and Electronic Study of Sb₂S₃ at High Pressure," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 19, pp. 10547–10558, May 2016, doi: 10.1021/ACS.JPCC.6B01276/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2016-01276Y_0003.JPEG.
- [150] I. Efthimiopoulos, C. Buchan, and Y. Wang, "Structural properties of Sb₂S₃ under pressure: evidence of an electronic topological transition," *Scientific Reports 2016 6:1*, vol. 6, no. 1, pp. 1–9, Apr. 2016, doi: 10.1038/srep24246.
- [151] S. A. Ansari and M. H. Cho, "Highly Visible Light Responsive, Narrow Band gap TiO₂ Nanoparticles Modified by Elemental Red Phosphorus for Photocatalysis and Photoelectrochemical Applications," *Scientific Reports 2016 6:1*, vol. 6, no. 1, pp. 1–10, May 2016, doi: 10.1038/srep25405.
- [152] N. Tsvetkov, L. Larina, J. K. Kang, and O. Shevaleevskiy, "Sol-Gel Processed TiO₂ Nanotube Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Photovoltaic Performance," *Nanomaterials 2020, Vol. 10, Page 296*, vol. 10, no. 2, p. 296, Feb. 2020, doi: 10.3390/NANO10020296.
- [153] R. Parize *et al.*, "ZnO/TiO₂/Sb₂S₃ Core-Shell Nanowire Heterostructure for Extremely Thin Absorber Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 18, pp. 9672–9680, May 2017, doi: 10.1021/ACS.JPCC.7B00178/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2017-00178S_0009.GIF.

- [154] R. Tang *et al.*, “N-Type Doping of Sb₂S₃ Light-Harvesting Films Enabling High-Efficiency Planar Heterojunction Solar Cells,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 36, pp. 30314–30321, Sep. 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.8B08965/SUPPL_FILE/AM8B08965_SI_001.PDF.
- [155] X. Liu *et al.*, “Pyrrole: an additive for improving the efficiency and stability of perovskite solar cells,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 19, pp. 11764–11770, May 2019, doi: 10.1039/C9TA02916H.
- [156] H. Zhou, J. Han, X. Pu, and X. Li, “Effective additive for enhancing the performance of Sb₂S₃ planar thin film solar cells,” *Journal of Materiomics*, vol. 7, no. 5, pp. 1074–1082, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JMAT.2021.02.001.
- [157] A. Baron-Jaimes, K. A. Ortiz-Soto, M. A. Millán-Franco, R. A. Miranda Gamboa, M. Elizabeth Rincón, and O. A. Jaramillo-Quintero, “Additive engineering by tetrabutylammonium iodide for antimony selenosulfide solar cells,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 56, no. 48, p. 485501, Sep. 2023, doi: 10.1088/1361-6463/ACF507.
- [158] J. C. Calva-Yáñez, O. Pérez-Valdovinos, E. A. Reynoso-Soto, G. Alvarado-Tenorio, O. A. Jaramillo-Quintero, and M. Rincón, “Interfacial evolution of AgBiS₂ absorber layer obtained by SILAR method in hybrid solar cells,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 52, no. 12, p. 125502, Jan. 2019, doi: 10.1088/1361-6463/AAFD88.

Anexo 1: Publicación derivada de este trabajo



Understanding the effect of TiCl_4 treatment at $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ interface on the enhanced performance of Sb_2S_3 solar cells

OPEN ACCESS

RECEIVED
20 November 2023REVISED
17 January 2024ACCEPTED FOR PUBLICATION
31 January 2024PUBLISHED
9 February 2024Ramsés Alejandro Miranda-Gamboa^{1,*}, Agustín Baron-Jaimes¹, Mario Alejandro Millán-Franco¹, Obed Pérez², Marina E Rincon^{1,*} and Oscar Andrés Jaramillo-Quintero¹¹ Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico² Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Ciudad México, Mexico

* Authors to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: ramiga@ier.unam.mx and merg@ier.unam.mx**Keywords:** antimony sulfide solar cells, TiCl_4 treatment, $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ interface Supplementary material for this article is available [online](#)Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](#).

Any further distribution of

this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



Abstract

The continuous search for low-cost and environment-friendly materials in photovoltaic applications has become a priority, as well as the understanding of the various strategies to boost the photovoltaic performance. In this work, we investigate the effect of TiCl_4 treatment on a compact TiO_2 layer used as an electron transport material (ETM) in Sb_2S_3 planar solar cells. After TiCl_4 treatment, TiO_2 exhibits higher crystallinity, lower density of hydroxyl groups acting as traps, and better surface coverage of the FTO substrate. Although no major structural changes are observed in Sb_2S_3 films grown on pristine or TiCl_4 treated TiO_2 films, there are differences in preferential growth of Sb_2S_3 (hk1) planes, sulfur-enrichment of the chalcogenide film, and superior substrate coverage after the TiCl_4 treatment, leading to the decrease of interfacial trap states. The driving force for electron injection in the $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ heterojunction is also favored by the shift on the VB and CB positions of TiCl_4 treated TiO_2 . These findings are in agreement with the improved power conversion efficiency of the planar solar cell FTO/ TiO_2 -Treated/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbCl}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$.

1. Introduction

Antimony trisulfide (Sb_2S_3) has been explored as a solar material due to its abundance in the earth's crust, low toxicity, suitable direct band gap energy (E_g) for solar radiation (1.7 eV), high absorption coefficient ($\alpha > 10^5 \text{cm}^{-1}$ at 450 nm), and good chemical stability. On the other hand, its existence in a stable phase with a low melting point ($\sim 550^\circ\text{C}$) favors the fabrication of Sb_2S_3 thin films with high crystallinity and simple processing that can be synthesized at low temperatures ($< 350^\circ\text{C}$) [1].

In relation to the architecture of third-generation solar cells, Sb_2S_3 solar cells are usually assembled using a mesoporous or planar configuration [2–4]. To date, most research has focused on mesoporous architecture, but planar structures are becoming more popular due to their ease of manufacturing and similar device performance. The electron transporting material (ETM) is considered a keystone in the planar solar cells since it could favor charge injection and facilitate transport from the absorber layer to the electrode. Additionally, ETM works as a hole-blocking layer, reducing hole recombination, which in turn prevents losses of photovoltage and promotes a better device performance [5, 6]. Among the different approaches, wide-bandgap metal oxides, such as TiO_2 , ZnO and SnO_2 , have received great interest for their intrinsic characteristics including proper electron conductivity, high dielectric constant, good chemical and thermal stability [7, 8]. In photovoltaic technologies, metal oxides must also have a proper band alignment and high electron mobility to achieve optimal device performance [9, 10].

To date, TiO₂ is the most frequently used ETM to fabricate Sb₂S₃ solar cells [11] mainly due to its chemical stability [12], optoelectronic properties [13], and compatibility with various deposition methods [14].

Nevertheless, numerous trap states in the TiO₂ film might lead to inefficient charge transport and severe charge recombination [15]. To overcome these drawbacks, titanium tetrachloride (TiCl₄) hydrolysis has been implemented in dye-sensitized solar cells (DSSC). This approach modifies the surface of the mesoporous TiO₂ film by improving the bonding between the TiO₂ nanoparticles [16–20]. Treatment with TiCl₄, which adds an additional layer of TiO₂, has shown to increase the average diameter of the particles and, at the same time, improve the amount of dye adsorbed on the anode of the DSSC [21].

TiO₂ compact layer treated with TiCl₄ has also played an important role in the photovoltaic performance of perovskite solar cells (PSC) [22–24]. The post-heating process of TiO₂ films treated with TiCl₄ converts species from the TiCl₄ solution into TiO₂ surface crystals. Previous reports have suggested that TiCl₄ treatment also decreases gaps at the TiO₂/perovskite interface since it is associated with an improvement in the wettability that eases the deposition of the perovskite precursor solution on the TiO₂ film surface [25]. In addition, TiO₂ crystals derived from TiCl₄ treatment have been shown to improve the solar cell performance due to modification of the kinetic properties of TiO₂ such as injection, transport and recombination of charge derived from the appropriate conduction band edge positioning [22, 26–28]. Specifically, Murakami *et al* [22] studied the mechanism of TiCl₄ treatment and showed that the conduction band edge of the TiO₂ compact layer was displaced to higher energy levels which improves charge separation at the TiO₂/perovskite interface, increasing the photocurrent and photovoltaic performance of PSC [22].

On the other hand, surface traps predominantly located at the TiO₂ surface have been found to be responsible for either charge recombination or limited charge transport [29]. Moreover, the resulting TiO₂ surface crystals obtained from the TiCl₄ hydrolysis has the potential to impact on the interfacial traps density, resulting in a better charge transport and lower recombination after TiCl₄ treatment [30, 31]. Other perspectives have taken place with TiCl₄ treatment at low temperatures (130 °C) to achieve a TiO₂ coating layer with a non-stoichiometric titanium dioxide, TiO_x. By implementing this approach, the surface traps were effectively passivated [23] and the surface roughness reduced [24]. These results are interesting for flexible substrates, limited by the high temperature required for crystalline TiO₂.

For Sb₂S₃ sensitized solar cells based on TiO₂ with mesoporous architecture, TiCl₄ treatment has been widely used to obtain highly efficient devices [32–35]. For instance, the best-performing Sb₂S₃ device with TiCl₄ treated TiO₂ mesoporous layer exhibits a power conversion efficiency (PCE) of 7.5% and an open-circuit voltage (V_{oc}) of 711 mV [11]. Still, there is a lack of understanding of how this treatment affects the growth of Sb₂S₃.

Moreover, planar architectures are receiving a lot of attention due to cheaper manufacturing processes with similar results. To the best of our knowledge, TiCl₄ treatment has not been well investigated in Sb₂S₃ solar cells with planar architecture.

In this work, a Sb₂S₃ photovoltaic device with planar architecture based on TiCl₄ treated TiO₂ compact layer was fabricated. The inherent properties of TiO₂ originated from the TiCl₄ treatment were also clarified, and its influence in Sb₂S₃ growth and device performance were systematically studied. It was found that the TiO₂ films treated with TiCl₄ demonstrated lower oxygen vacancies and density of hydroxyl groups. In addition, Sb₂S₃ shows preferential growth of (hk1) planes, sulfur-enrichment, and improved surface coverage. The device using an ETM with TiCl₄ treatment obtained an enhanced PCE of 9% compared with that of pristine TiO₂, which is mainly attributed to the reduction of interfacial trap density at the TiO₂/Sb₂S₃ interface.

2. Experimental section

A portion of fluorine doped tin oxide (FTO)-coated glass was etched with a diluted hydrochloric acid and zinc powder, cleaned sequentially by ultrasonic bath using diluted neutral detergent, deionized water, and ethanol for 15 min. Then, the substrate was UV/ozone treated for 20 min. A compact TiO₂ layer was deposited by spin-coating a precursor solution reported elsewhere [36]. Briefly, absolute ethanol, tetrabutyl titanate, and acetic acid were mixed in a volume ratio of 20:5:0.5. The solution was then spin-coated onto a patterned FTO substrate under ambient conditions at 4000 rpm for 40 seconds. The substrate was kept in a humid environment with a relative humidity of 50% overnight to allow for full hydrolysis of the TiO₂ precursor and a good polymerization of the Ti-O network. Afterward, the substrate was sintered at 550 °C for 30 min in air, resulting in the formation of a compact TiO₂ film on the FTO substrate. For TiCl₄ treatment, the substrates were immersed in 40 mM aqueous titanium tetrachloride solution at 70 °C for 30 min, followed by copiously washing with DI water and ethanol. After that, the samples were dried with clean N₂ and annealed at 450 °C for 30 min in air.

2.1. Fabrication of Sb₂S₃ planar solar cells

For the Sb₂S₃ precursor solution, 2 mmol of SbCl₃ was dissolved in a mixed solvent of 1.8 ml of dimethylformamide (DMF) and 0.2 ml of dimethylsulfoxide (DMSO) and stirred for 30 min. Thiourea (TU) was added into the previous SbCl₃ solution at the specific molar ratio of 1:1.8 (SbCl₃:TU), and stirred for 30 min. The filtered Sb₂S₃ precursor solution was spun at 4000 rpm for 40 s in a glove box under N₂ atmosphere. The samples were placed on a hot plate for 25 min at 100 °C followed by fast annealing at 180 °C for 2 min on another hot plate, then annealed to 225 °C and remained for another 25 min. Consequently, the samples were heated up to 265 °C for 10 min. Afterward, a solution consisting of 30 mg of SbCl₃ dissolved in 1 ml of ethanol was spin-coated on Sb₂S₃ films at 5000 rpm for 40 s and heated at 100 °C for 30 s. A spiro-OMeTAD solution [37] was spin-coated at 3000 rpm for 30 s, followed by an annealing process at 100 °C for 5 min. Finally, an 80 nm layer of gold was thermally evaporated on top.

2.2. Device and film characterization

Sb₂S₃ film morphology and cross-sectional micrographs were taken by a Hitachi S5500 at an accelerating voltage of 1–5 kV. The topographic characterization of TiO₂ and Sb₂S₃ thin films was carried out by a Bruker-Veeco Dimension Icon equipment using a ScanAsyst mode, and an image resolution of 512 or 1024 pixels. Crystalline structure was studied on a Rigaku Ultima IV diffractometer at 2° s⁻¹ scanning rate with Cu Kα source. A Shimadzu Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrophotometer (IRTracer-100), including an ATR analyzer, was also implemented to measure the ETM samples. The Raman spectra were obtained with a WITec microscope (Alpha 300) equipped with an excitation laser of 532 nm. The Raman mapping images were obtained in a 20 × 20 mm grid with an accumulation time of 1 s. A Shimadzu spectrophotometer (UV-3101PC) was used to measure the ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectra. XPS spectra were recorded at room temperature using a K-alpha+ spectrometer (Thermo Fischer Scientific Co.) equipped with a AlKα (1486.6 eV) monochromatic x-ray source, a dual-beam flood gun for charge neutralization and a 180° double focusing hemispherical analyzer operating in Constant Analyzer Energy mode (CAE). The measurement spot size was 400 μm and a base pressure of 1 × 10⁻⁸ mbar was held in the analytical chamber. High-resolution spectra were recorded at 20 eV of pass energy for Ti2p, O1s and C1s signals with a step size of 0.1 eV. All spectra were processed with the Avantage software (v5.9925) provided by Thermo-Fisher Scientific Co. The curve fitting was performed with a Voigt function and a Shirley-type background. All spectra were referred to the C-C/C-H contribution of the C 1s signal from adventitious carbon, set at 284.8 eV. Surface photovoltage (SPV) decays and work function of the samples were measured by using a Kelvin probe SKP-5050 system including a monochromatic light SPS040 system. Current density–voltage (*J*-*V*) curves of the different solar cells were obtained in an Oriel Sol3A solar simulator under 1 sun with a 0.12 cm² active area. Incident-photon-conversion-efficiency (IPCE) spectrum was measured by a Sciencetech system. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out on a Biologic VMP-300 workstation with an AC potential of 10 mV amplitude in dark conditions.

3. Results and discussion

3.1. Effect of TiCl₄ treatment on TiO₂

The ETM systems composed of compact TiO₂ layers without and with TiCl₄ treatment (from now on TiO₂-Treated for the TiCl₄ treated TiO₂) deposited onto FTO substrates were evaluated separately. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images were acquired to elucidate the different morphologies as shown in figure 1. From the top-view SEM images (figures 1(a)–(c)), it is evident that the compact TiO₂ layer covers the FTO grains with a smooth surface. Nevertheless, a deeper inspection of the TiO₂ surface (figure S1(a)) exhibits the presence of pinholes with ~10 nm diameter, which is completely covered after the TiCl₄ treatment (see figure S1(b)). This finding is in accordance with a previous study using TiCl₄ treatment, reporting that small particles tend to aggregate in the coarse areas of the pristine TiO₂, resulting in a pinhole-free layer [38]. On the other hand, AFM images in figures 1(e) and (f) shows that the root mean square roughness of TiO₂ (12.96 nm) and TiO₂-Treated (12.27 nm) systems, are lower than that of the bare FTO surface (24.02 nm). Figure S1(c) shows a magnified view of the AFM image of TiO₂-Treated sample. Small particles around 6 to 14 nm in diameter are distributed over larger crystals, they likely form due to the TiCl₄ treatment, evidencing its tendency to repair defects in the compact layer.

Regarding the crystallinity properties of TiO₂ layers with and without TiCl₄ treatment, XRD measurements were performed on TiO₂ films grown on FTO substrates. Figure 2(a) exhibits peaks located at 2θ = 25.49° and 25.37° for TiO₂ and TiO₂-Treated thin layers, respectively, corresponding to the characteristic (101) plane of anatase phase (JCPDS 01-070-6826). Another small peak around 48.05° is present only on TiO₂-Treated system, which can be related to the (200) plane of anatase. Further, no more peaks of crystalline TiO₂ or other impurity

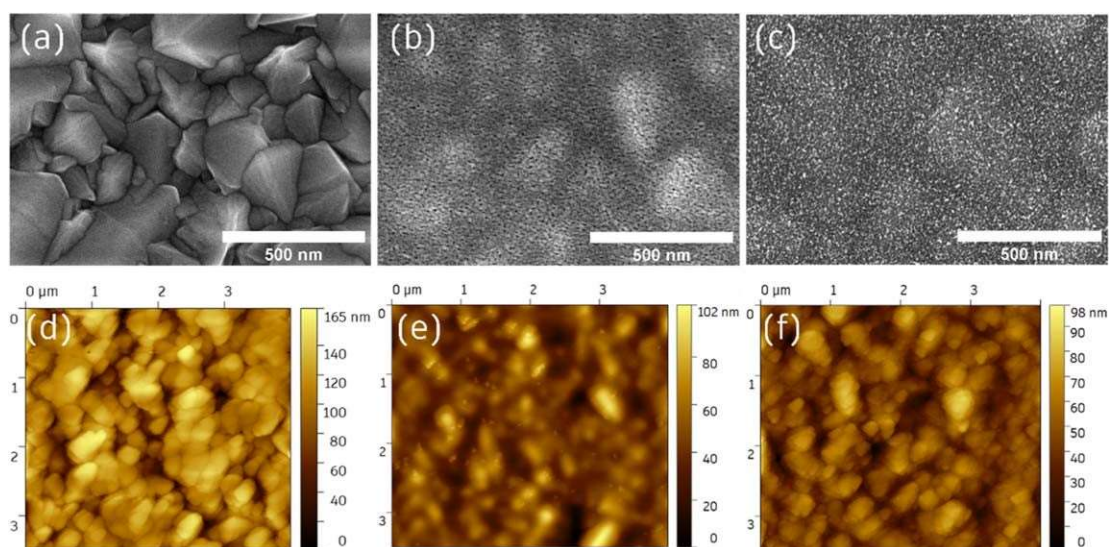


Figure 1. (a)–(c) Topview SEM images and (d)–(f) AFM topography images of (a), (d) bare FTO substrate, (b), (e) TiO₂ and (c), (f) TiO₂-Treated systems, respectively.

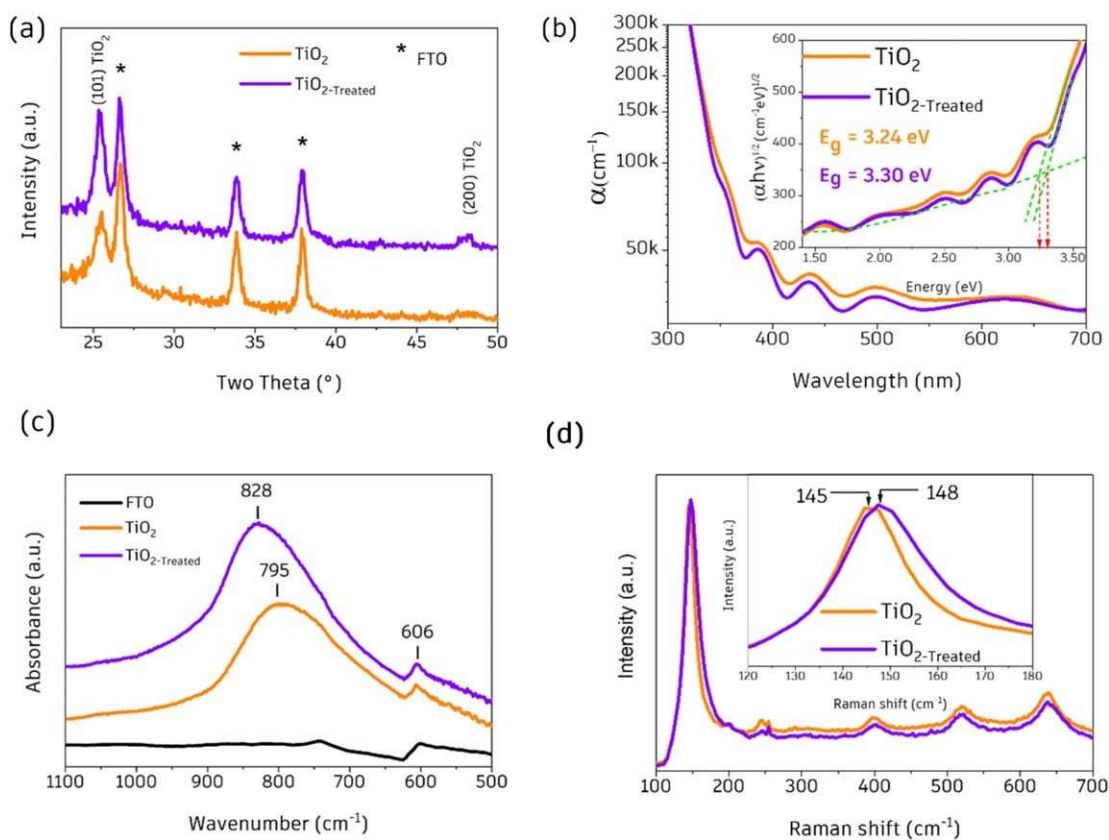


Figure 2. Structural, optical, and vibrational characterization of pristine TiO₂ and after TiCl₄ treatment (TiO₂-Treated) films deposited on FTO. (a) XRD pattern, (b) absorption coefficient, with inset showing Tauc plot. (c) FTIR spectra. (d) Raman spectra, with inset showing a zoom-in of the main anatase peak.

phases were observed, except of those belonging to FTO (JCPDS 46–1088). The peak associated with the (101) crystalline plane of anatase increases in intensity and shifts to lower values due to the TiCl₄ treatment. As depicted in figure 2(b), the structural differences do not cause a significant change in the absorption properties of TiO₂ substrates. Moreover, the inset of figure 2(b) depicts the Tauc plot of TiO₂ and TiO₂-Treated systems, showing almost identical optical band gaps of 3.24 and 3.30 eV, respectively. Here, it is important to mention that due to the interference fringe in the Tauc plot, a vertical line perpendicular to the point of intersection of the

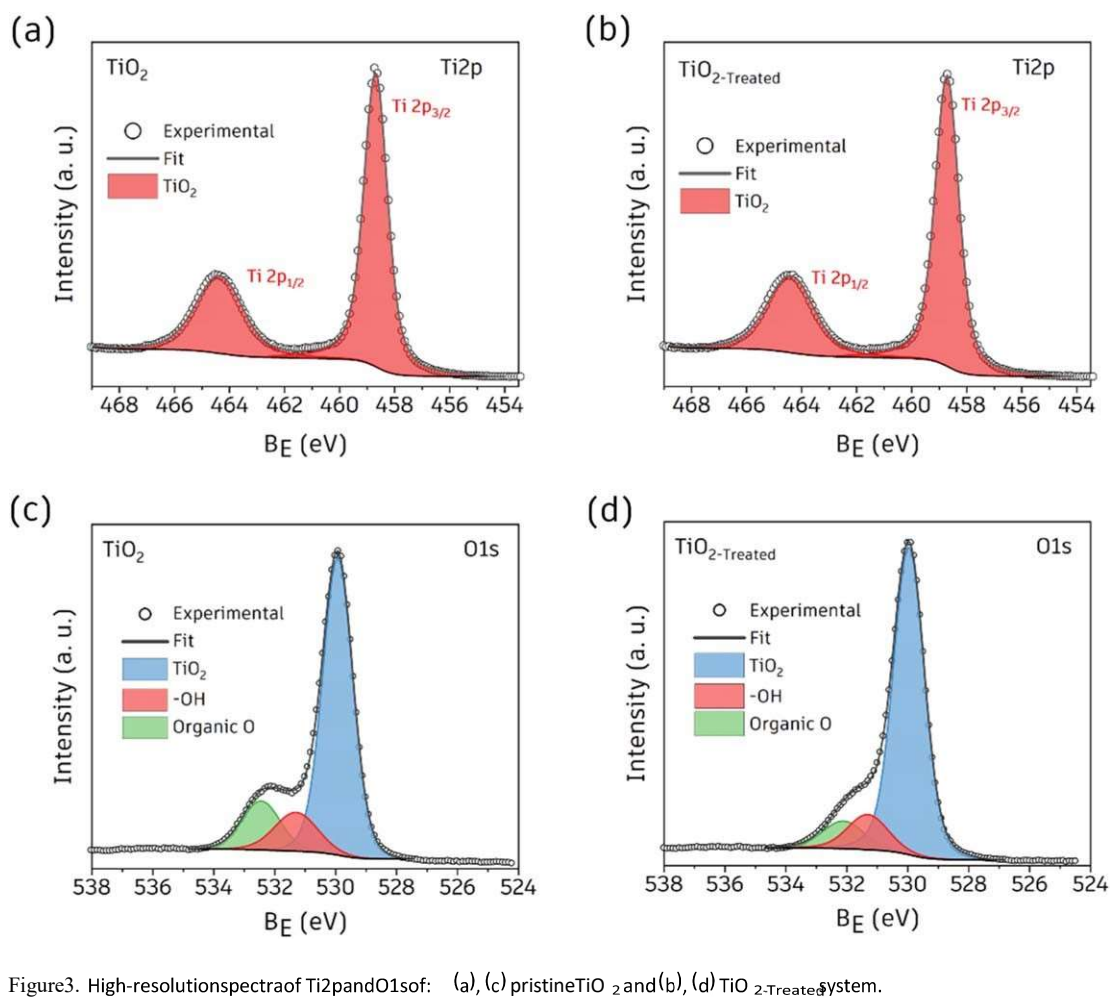


Figure 3. High-resolution spectra of Ti2p and O1s of: (a), (c) pristine TiO₂ and (b), (d) TiO₂-Treated system.

Tauc linear fit and the baseline was used to obtain reasonable values for band gaps [39]. Nevertheless, the tendency of a slightly higher band gap for the TiCl₄-treated TiO₂ sample is independent of the method used to obtain the band gaps, as can be seen in the inset of figure 2(b).

FTIR measurements reveal specific information about the bonding state of TiO₂ and TiO₂-Treated samples. Figure 2(c) shows visible differences in the main peak of the FTIR spectra in both systems. After TiCl₄ treatment, the main TiO₂ band at 795 cm⁻¹ shifts to higher wavenumbers, i.e. 828 cm⁻¹, which is an important observation because the band's position depends on the reduced atomic mass and chemical bond strength of the constituents atoms [40]. Choudhury [41] and Serna *et al* [42] reported that FTIR bands position of TiO₂ samples was affected by the nonstoichiometric nature of TiO₂. Therefore, the shift in figure 2(c) indicates reduction in oxygen vacancies and stronger bonding between Ti and O atoms after TiCl₄ treatment.

Differences attributed to TiCl₄ treatment were also investigated by Raman spectroscopy. It is well reported that TiO₂ crystallite dimensions impact on the position and full-width half maximum of the most intense Raman band located around 144 cm⁻¹ [43]. Although Raman changes are difficult to see in films depicted in figure 2(d), a blue shift and broadening of the peak located around 144 cm⁻¹ can be observed for the TiO₂-Treated sample in the inset of figure 2(d). These spectral modifications can be associated with changes in the crystal size, i.e., the nanoparticle size becoming smaller [44]. These results are in good agreement with the morphological characterization obtained from SEM and AFM images, which exposed the formation of small TiO₂ particles from the TiCl₄ treatment.

To verify changes in the chemical nature of the ETM systems deposited on FTO substrates, high resolution Ti2p, O1s and C1s XPS spectra were collected. The XPS wide survey spectra of TiO₂ and TiO₂-Treated samples are also shown in figure S2. Figure 3 shows the core levels of TiO₂ and TiO₂-Treated samples, where the characteristics Ti2p and O1s peaks are evident. In figures 3(a) and (b), the binding energies of Ti2p_{1/2} and Ti2p_{3/2} for TiO₂-Treated sample are located at 464.4 and 458.7 eV, respectively, and for TiO₂ at 464.4 and 458.7 eV, respectively. These values of binding energy indicate that only one chemical state, i.e. Ti⁴⁺, is dominant [45–47]. In contrast, the O1s spectrum can be fitted by three peaks at 529.9, 531.3 and 532.5 eV for TiO₂ sample (figure 3(c)), and 530.0, 531.3 and 532.1 eV for TiO₂-Treated sample (figure 3(d)). The contributions around 529.9

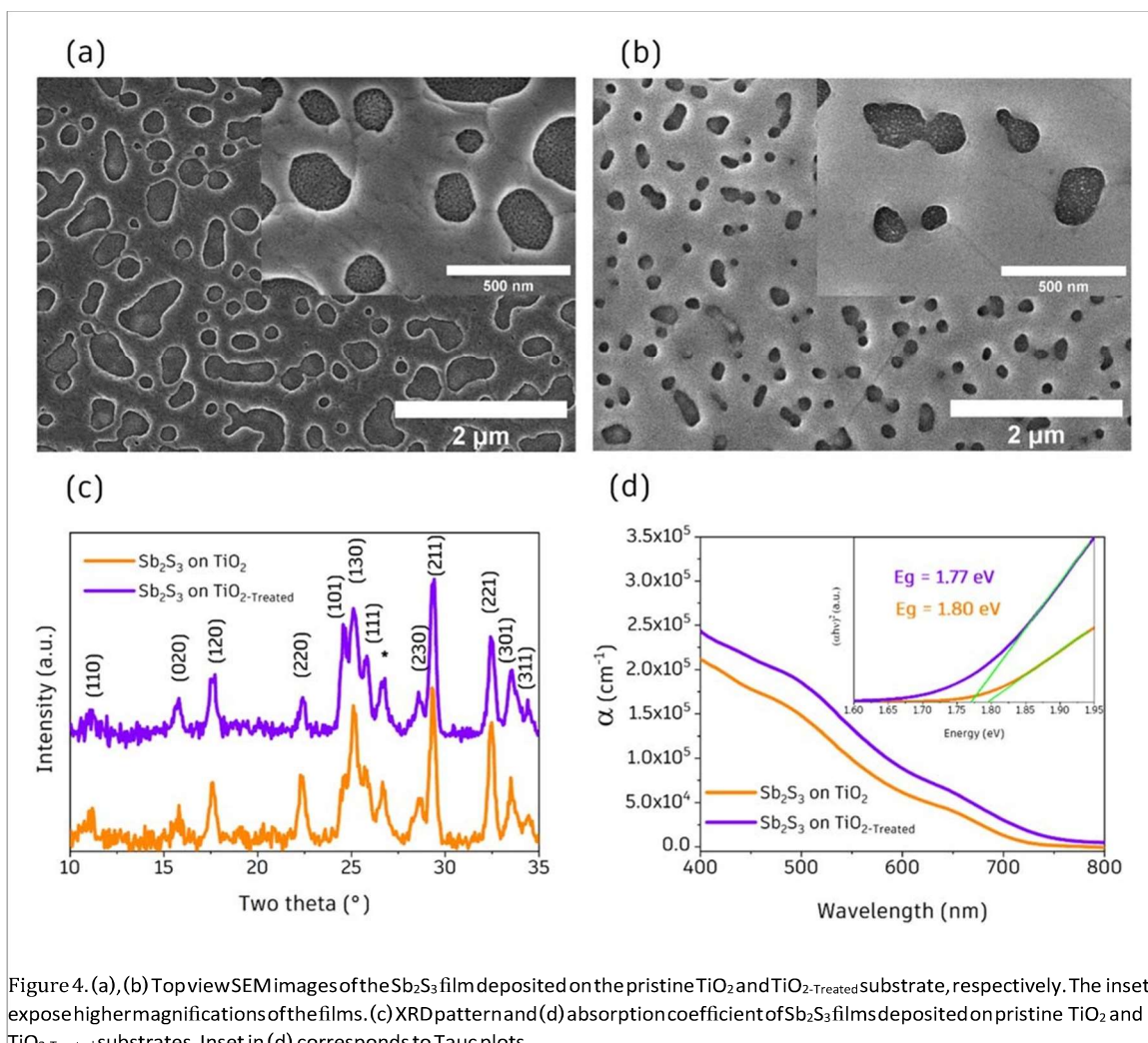


Figure 4. (a), (b) Top view SEM images of the Sb_2S_3 film deposited on the pristine TiO_2 and TiO_2 -Treated substrate, respectively. The insets expose higher magnifications of the films. (c) XRD pattern and (d) absorption coefficient of Sb_2S_3 films deposited on pristine TiO_2 and TiO_2 -Treated substrates. Inset in (d) corresponds to Tauc plots.

and 530.0 eV in both films are related to O^{2-} in the oxide. The peak observed at 531.3 eV is commonly attributed to either -OH groups [45, 46] or oxygen vacancies [47]. However, recent studies suggest that the presence of vacancies does not significantly impact the electronic density of the oxygen lattice [48], indicating that it is more likely related to the -OH groups. The remaining contributions at 532.5 and 532.1 eV are attributed to organic species arising from adventitious contamination, which is in agreement with what was observed in the C1s region of both samples as can be seen in figure S3. To evaluate the change in the density of OH groups, the relative intensity of the OH signal was compared to that of O^{2-} in each of the samples. This analysis revealed that the OH/ O^{2-} relative intensity ratio for the TiO_2 sample was 0.18, whereas for TiO_2 -Treated was 0.15. Thus, a reduction of approximately 17% in the density of OH groups after the TiCl_4 treatment, which might lead to lower charge recombination, given that these groups act as trap states [49–51].

3.2. Effect of TiCl_4 treatment on Sb_2S_3 growth

As the higher crystallinity, lower oxygen vacancies, lower density of hydroxyl groups, and better surface coverage of the FTO substrate in the TiO_2 -Treated system could have an influence in the growth of the absorber layer, figure 4 compares the top-view FESEM of Sb_2S_3 films deposited on TiO_2 (figure 4(a)) and TiO_2 -Treated systems (figure 4(b)). On the TiO_2 -Treated sample, the Sb_2S_3 film exhibits a denser surface and good surface coverage of the TiO_2 compact layer. A more uniform Sb_2S_3 film is a consequence of the wettability of the TiO_2 surface after the TiCl_4 treatment since pinholes in the Sb_2S_3 layer are due to a lack of chemical affinity between the Sb_2S_3 precursors and TiO_2 [52]. XRD patterns of Sb_2S_3 films grown over TiO_2 and TiO_2 -Treated substrates are shown in figure 4(c). The crystal structure of the two systems can be ascribed to the orthorhombic phase stibnite of Sb_2S_3 corresponding to the JCPDS 42–1393. For TiO_2 -Treated, the XRD pattern exhibits a change in the intensity of some peaks, suggesting that the TiCl_4 treatment impacts on the growth and crystallinity of Sb_2S_3 . Some peaks have higher intensity and others are weaker than the database reference diffraction pattern, revealing a possible preferred orientation. To quantify these changes, the texture coefficient (TC) of the principal diffraction planes was calculated from the following equation:

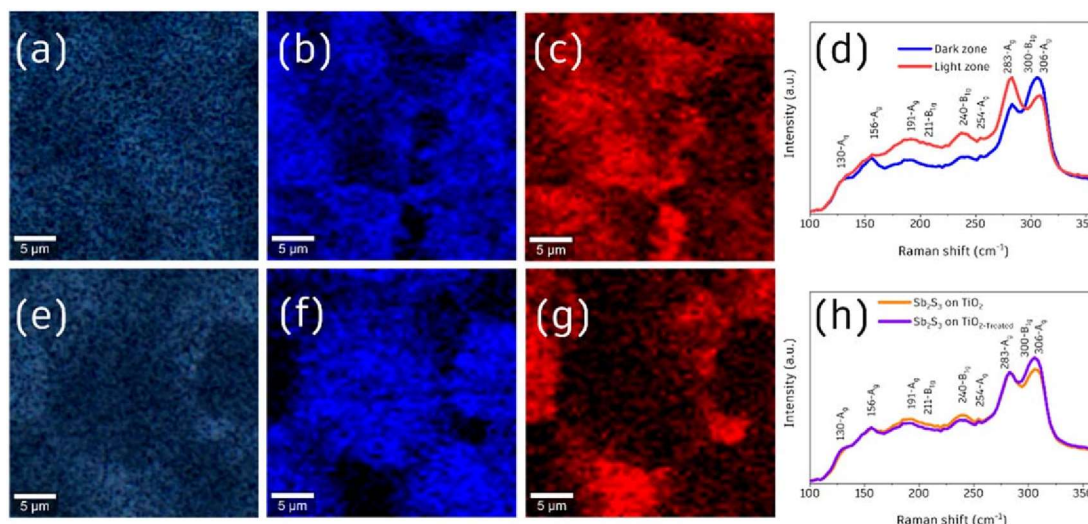


Figure 5. Optical microscope of Sb₂S₃ film deposited on (a) TiO₂ and (e) TiO_{2-Treated}. Raman mapping images of Sb₂S₃ film deposited on (b), (c) TiO₂ and (f), (g) TiO_{2-Treated}. (d) Characteristic Raman spectra of blue (306 cm⁻¹) and red regions (283 cm⁻¹) of Sb₂S₃. (h) Average Raman spectra of Sb₂S₃ film deposited on pristine TiO₂ and TiO_{2-Treated} substrates.

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (1)$$

where $I(hkl)$ is the experimental intensity of the (hkl) diffraction plane, $I_0(hkl)$ is the powder diffraction

intensities of stibnite Sb₂S₃ according to JCPDS 42–1393, and n is the number of peaks used in the calculation. The TC analysis exhibits that after TiCl₄ treatment the (110), (220), and (130) planes decrease, whereas the (101) and (311) planes increase, as listed in table S1. This result suggests that the TiCl₄ treatment impacts in some degree the texture and preferential growth of Sb₂S₃ film as has been previously reported [53].

Raman spectroscopy was performed to further evaluate the Sb₂S₃ films deposited on both TiO₂ systems, as shown in figure 5. Figures 5(a) and (e) exhibits the spatial resolution Raman images using an optical microscope, consisting of light and dark zones. The punctual Raman spectra of light and dark zones are presented in figure 5(d), both spectra present the same bands but different intensities. The spectra exhibit nine bands (figures 5(d) and (h)), which is consistent with the reported literature for orthorhombic Sb₂S₃ [54–58].

Here, it is important to recall that the crystal structure of Sb₂S₃ is formed of infinite 1-D ribbons of polymerized (Sb₄S₆)_n units running parallel to the b axis. Each ribbon consists of two Sb(1)S₃ trigonal pyramids at the rims and two distorted Sb(2)S₅ square pyramids in the center. To explain the vibrational modes of Sb₂S₃, the contribution of Sb(1)S₃ trigonal pyramids as a unit is the one considered. Weak Sb-S and S-S bonds link each unit to four neighbor ribbons [54]. The band at 306 cm⁻¹ corresponds to symmetric Sb-S stretching vibration, whereas the bands at 283 and 300 cm⁻¹ are attributed to antisymmetric stretching vibrations [56]. On the other hand, the bands at 254 and 240 cm⁻¹ correspond to symmetric bending vibration of S-Sb-S modes, while those at 211 and 191 cm⁻¹ are associated with antisymmetric bending vibration [56]. The bands at 156 and 130 cm⁻¹ are assigned to the crystal lattice vibrations of Sb₂S₃. Although the dominant bands correspond to antisymmetric (283 cm⁻¹) and symmetric (306 cm⁻¹) stretching vibrations of Sb-S modes in Sb₂S₃, all the bands are present in the obtained Raman spectra of Sb₂S₃ (figure 5(d) and (h)).

In general, the light zone spectrum presents bands with higher intensities than the dark zone, except for the band at 306 cm⁻¹ (see figure 5(d)). The characteristic band of the light zone spectrum is located at 283 cm⁻¹, and the principal bands of the dark zone are 300 and 306 cm⁻¹. It is worth mentioning that the light and dark zones are the same for Sb₂S₃ films deposited onto TiO₂ or TiO_{2-Treated} systems. However, the distribution of light and dark zones is visibly different, which could be correlated with the substrate-related differences on preferential orientation of the Sb₂S₃ planes. Sereni *et al* and Karbish *et al* investigated oriented single crystals of stibnite and other metal chalcogenides by polarized Raman spectroscopy [55, 58]. The spectra of stibnite were measured with laser polarization parallel to the a , b and c axes of the crystal. The band intensity varies significantly with the polarization direction of the incident laser. As a matter of fact, the dark zones spectrum of figure 5(d) is similar to the polarization spectra found by Karbish *et al* [55] parallel to the a axis, where the symmetric stretching vibration band (306 cm⁻¹) is more intense than the antisymmetric stretching vibration band (283 cm⁻¹). The spectra of light zones, on the other hand, is comparable to the polarization spectra parallel to the b axis, where the symmetric stretching mode is lower than the antisymmetric stretching mode [55]. Additionally, Maiti *et al* [54]

demonstrated that the relative intensity between 283 and 306 cm^{-1} bands is influenced by the S/Sb stoichiometry. Thus, the higher the sulfur concentration in Sb_2S_3 film, the higher the intensity of the 306 cm^{-1} band compared with that at 286 cm^{-1} . They attributed these changes to the reduction of sulfur vacancies, shortening the bond between Sb and S atoms [54]. These ideas suggest that Raman bands are also very susceptible to stoichiometry and light and dark zones correspond to the heterogeneous distribution of domains with different sulfur content, with light and dark zones having lower or higher sulfur content, respectively. To further analyze the distribution of light and dark zones, confocal Raman mapping images of Sb_2S_3 films deposited on TiO_2 (figures 5(b) and (c)) and TiCl_4 treated TiO_2 (figures 5(f) and (g)) were obtained. Blue regions on the maps represent the dark zones (filtered using the peak at 306 cm^{-1}), whereas red regions correspond to the light zones (filtered using the peak at 283 cm^{-1}). A deeper inspection reveals an appropriate match between optical and Raman images, light zones in optical images (figures 5(a) and (e)) correspond to the intense red regions of figures 5(c) and (g), respectively, meanwhile, dark zones of figures 5(a) and (e) agrees with the intense blue regions of figures 5(b) and (f), respectively. Moreover, Raman mapping image from the filter at 306 cm^{-1} , i.e., blue regions (figures 5(b) and (f)), are the negative of Raman mapping image of the filter at 283 cm^{-1} , red regions (figures 5(c) and (g)). Thus, Raman mapping images is a good technique for correlating physical to chemical-structural properties. The total average spectrum of Raman mapping images, which integrate the spectra acquired in all the points, represents trustworthy Raman phenomena of the whole area and not just a single point. Figure 5(h) displays total average spectra of Sb_2S_3 thin films deposited onto pristine TiO_2 and TiCl_4 treated TiO_2 . For both films, the Raman bands are almost identical, and the predominant band is the 300–306 cm^{-1} . However, the signal strength of the peak 300–306 cm^{-1} is stronger in the Sb_2S_3 film deposited onto the $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ substrate. The previous results confirm that TiCl_4 treatment directs the growth mechanism and S-enrichment of Sb_2S_3 films with respect to pristine TiO_2 substrate.

3.3. Effect of TiCl_4 treatment on photovoltaic performance

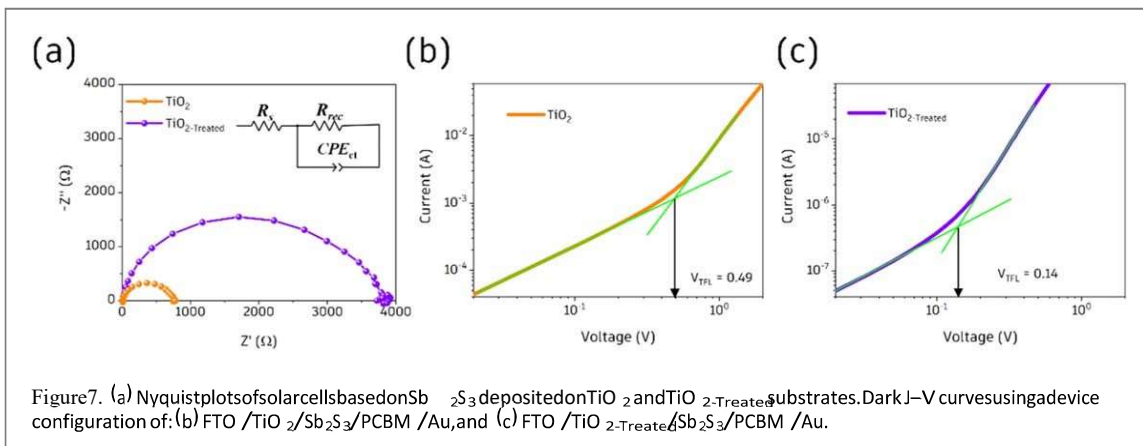
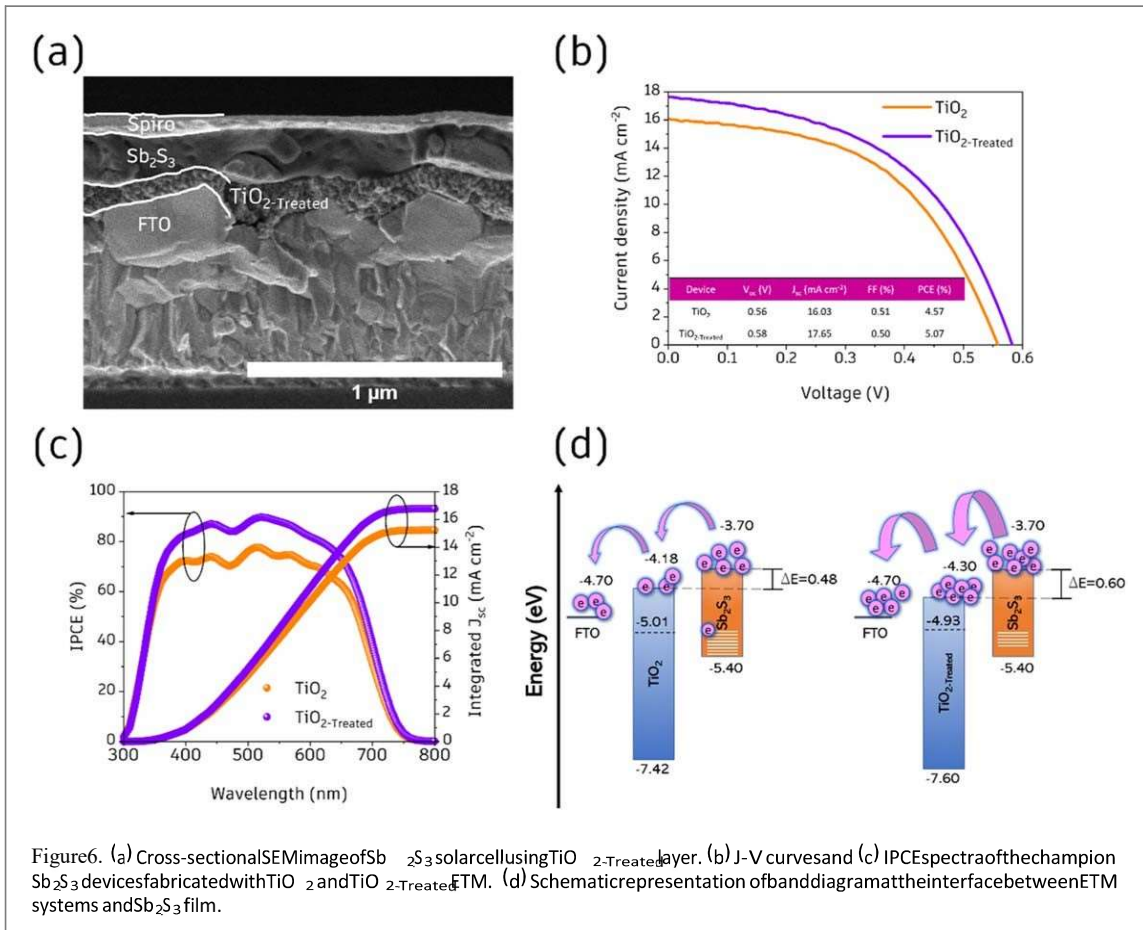
To understand the effect of TiCl_4 treatment on the photovoltaic performance of the devices, $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ planar solar cells based on pristine TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ ETM systems were fabricated. The cross-sectional SEM image in figure 6(a) exhibits the typical FTO/ $\text{TiO}_2\text{-Treated}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbCl}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ device configuration and the thickness of each layer is listed in table S2. Figure 6(b) shows the J - V curves of the champion Sb_2S_3 devices using TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ ETM under 100 mW cm^{-2} illumination, whereas the photovoltaic parameters are resumed in the inset of figure 6(b). Briefly, the champion device fabricated with $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ yields a higher PCE of 5.07% compared with that of pristine TiO_2 (4.57%). In addition, the IPCE spectra and integrated J_{sc} curves of both devices are presented in figure 6(c). The IPCE spectra are very similar, although the device with $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ exhibits a higher PCE compared with the TiO_2 device. Moreover, the integrated J_{sc} values of the device based on $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ is 16.76 mA cm^{-2} , while the based on TiO_2 is 15.22 mA cm^{-2} , which agrees well with the J_{sc} values from J - V measurements.

The band structure schematic diagram at $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ interface was obtained by XPS and Kelvin probe measurements. The valence band of pristine TiO_2 and TiCl_4 treated TiO_2 is determined by a linear extrapolation of the initial onset of XPS spectra, see figure S4. As the binding energy scale is referenced to the Fermi energy level

(E_f), the valence band maximum (VBM) values are found to be ~ 2.67 and ~ 2.41 eV below the E_f of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ films, respectively; these values are close to those reported [59]. On the other hand, the E_f of pristine

TiO_2 (-5.01 eV) and TiCl_4 treated TiO_2 (-4.93 eV) films were calculated from Kelvin probe measurements, using the vacuum energy position as a reference. Considering an optical E_g of 3.3 eV in both ETM systems (figure 2(d)), the energy level diagram of the two heterojunctions can be depicted (figure 6(d)). After TiCl_4 treatment, the VBM and conduction band maximum (CBM) positions of TiO_2 film are lower in energy than those of pristine film, which in turn is favorable for enhancement of the electron injection from Sb_2S_3 [60]. As explained before, changes in surface chemistry will cause these shifts.

Other techniques are required to understand the relevance of TiCl_4 treatment in determining the interfacial phenomena. Nyquist plots of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ devices are presented in figure 7(a), derived from EIS measurements under dark conditions and at V_{oc} bias. Each plot exhibits a distinct semicircular shape, which is a characteristic feature of Sb_2S_3 planar solar cells [61, 62]. To analyze the data, an equivalent electrical circuit was employed, as shown in the inset of figure 7(a). The high-frequency resistance (R_s) represents the series resistance, encompassing both contacts and film resistance, while the parallel circuit is mainly associated with the recombination resistance (R_{rec}) and a constant phase element (CPE) linked to the chemical capacitance of the active layer [62]. In contrast to the TiO_2 device, the $\text{TiO}_2\text{-Treated}$ device displays significantly higher R_{rec} values across the entire range of applied frequencies (figure 7(a)), implying a lower recombination rate. The recombination phenomena are likely taking place at the ETM/ Sb_2S_3 interface or inside Sb_2S_3 itself. Although no major structural changes are observed in the Sb_2S_3 film, there are differences in preferential growth of (hk1)



planes, sulfur-enrichment, and surface coverage after the TiCl_4 treatment. As a result, TiCl_4 treatment significantly influences the $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ interface because it alters the properties of both components.

To quantitatively evaluate the density of trap states within the Sb_2S_3 films, space charge limited current technique was conducted. To achieve this, electron-only devices were fabricated consisting of FTO/TiO_2 (without and with TiCl_4 treatment)/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PCBM}/\text{Au}$. In this structure, electron-only devices are created by selecting electrodes that only inject electrons into the semiconductor, i.e. TiO_2 and PCBM are n-type semiconductors. Figures 7(b) and (c) shows the resulting dark J-V curves exhibiting distinctive inflection points dividing two regions: an ohmic region and a trap-filled limit (TFL) region [63]. The density of trap-state (N_{traps}) was calculated according to [64], by finding the onset voltage of the TFL region (V_{TFL}), as shown in figures 7(b) and (c). The TiCl_4 -treated device has a lower V_{TFL} value of 0.14 V compared with the device without TiCl_4 treatment, which has a higher V_{TFL} value of 0.49 V. The N_{traps} value is found to be $11.41 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ for the device based on TiO_2 , whereas the value decreased to $3.26 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ after TiCl_4 treatment.

Surface photovoltage (SPV) spectroscopy also gives information about the interfacial phenomena upon the introduction of TiCl_4 treatment on the $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ and

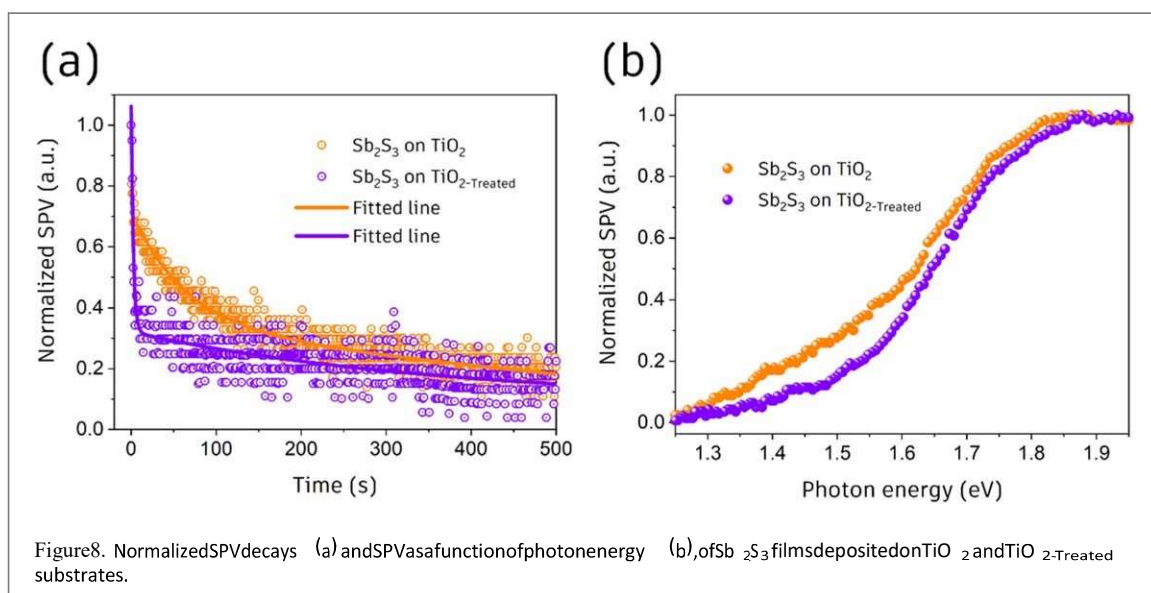


Figure 8. Normalized SPV decays (a) and SPV as a function of photon energy (b), of Sb₂S₃ films deposited on TiO₂ and TiO₂-Treated substrates.

TiO₂-Treated/Sb₂S₃ samples under 690 nm illumination. Here, it is important to clarify that the SPV is defined as the difference between the contact difference potential (CPD) under light and dark conditions. The SPV decay exhibits a fast region (band-to-band recombination) and an exponential region (interfacial recombination) [37]. The recombination times at the ETM/Sb₂S₃ interface are determined by fitting the SPV decays to a bi-exponential model [65], estimating 1351.3 and 369.0 s for devices with and without TiCl₄ treatment, respectively. Consequently, this difference highlights the distinct behavior of the TiO₂-Treated/Sb₂S₃ system, exhibiting a pronounced reduction in trap states at the interface between the Sb₂S₃ and TiCl₄-treated TiO₂ layer. Additionally, SPV spectra of Sb₂S₃ grown on TiO₂ and TiO₂-Treated systems are shown in figure 8(b). These spectra assess the normalized SPV signals below and above the band gap energy of the Sb₂S₃ as a function of photon energy light. SPV investigates the photo-induced transitions of electrons between valence and conduction band. When using sub-band gap light, both surface and defect states associated with traps become apparent. In the spectral region close to the band gap, photons can induce free charges from shallow states of the band gap, often referred to as 'tail states', to one band. SPV spectra closely resemble the absorption spectrum of Sb₂S₃ with a similar onset around 1.5 eV (figure 4(d)), but with a gradual rise in the SPV signal. When the SPV reaches a saturation point, a knee shape is formed, the inflexion point of that knee curve is ascribed to the electronic E_g. As shown in figure 8(b), both Sb₂S₃ films exhibit an electronic E_g value of ~ 1.8 eV, which is similar to the optical E_g obtained from Tauc Plot in figures 4(d). Figure 8(b) also shows that both samples exhibit signals below electronic E_g, indicating the presence of tail states close to the band gap. Compared with the TiO₂-Treated/Sb₂S₃ sample, the SPV spectrum of the TiO₂/Sb₂S₃ sample reveals higher intensity signal below the E_g of Sb₂S₃, which is associated with the shallow trap states. These findings validate that trap states are responsible for SPV signals below the absorption edge and can be passivated after the TiCl₄ treatment of the TiO₂ ETM layer.

4. Conclusions

After TiCl₄ treatment, the compact TiO₂ ETM shows higher crystallinity, lower oxygen vacancies, lower density of hydroxyl groups acting as traps, and better surface coverage of the FTO substrate. Moreover, the VBM and CBM positions are lower in energy than those of pristine film, increasing the driving force for electron injection from Sb₂S₃. Although no major structural changes are observed in Sb₂S₃ films, there are differences in preferential growth of (hk1) planes, as well as sulfur-enrichment, and superior surface coverage. These changes decrease the density of interfacial trap states and are associated with enhanced photovoltaic performance of devices based on TiCl₄-treated TiO₂.

Acknowledgments

We are grateful for the financial support provided by UNAM (PAPIIT-IN11722). R A Miranda-Gamboa and A Baron-Jaimes acknowledge support under the doctoral and postdoctoral grant by CONACYT-México,

respectively. The authors are also grateful to IER technicians: G Casarrubias-Segura, R Morán, ML Ramón, J Campos, and E Barrios-Salgado.

Data availability statement

The data cannot be made publicly available upon publication because they are not available in a format that is sufficiently accessible or reusable by other researchers. The data that support the findings of this study are available upon reasonable request from the authors.

ORCID iDs

Ramsés Alejandro Miranda-Gamboa <https://orcid.org/0000-0003-1086-4905> Marina E Rincon
Andrés Jaramillo-Quintero <https://orcid.org/0000-0002-8644-511X> Oscar
<https://orcid.org/0000-0001-9564-8552>

References

- [1] Kondrotas R, Chen C and Tang J 2018 *Joule* **2** 857–78
- [2] Abulikemu M, Neophytou M, Barbe J M, Tietze M L, Labban A E, Anjum D H, Amassian A, McCulloch I and Del Gobbo S 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 7759–63
- [3] Eensalu J *et al* 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 42622–36
- [4] Shah U A, Chen S, Khalaf G M G, Jin Z and Song H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **27** 2100265
- [5] Dong J, Liu Y, Wang Z and Zhang Y 2021 *Nano Select.* **2** 1818–48
- [6] Han J, Pu X, Zhou H, Cao Q, Wang S, He Z, Gao B, Li T, Zhao J and Li X 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 44297–306
- [7] Englman T, Terkieltaub E and Etgar L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 12904–9
- [8] Shin S S, Lee S J and Seok S I 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900455
- [9] Lan C, Luo J, Lan H, Fan B, Peng H, Zhao J, Sun H, Zheng Z, Liang G and Fan P 2018 *Materials* **11** 355
- [10] Ishaq M, Chen S, Farooq U, Azam M, Deng H, Su Z H, Zheng Z H, Fan P, Song H S and Liang G X 2020 *Sol. RRL* **4** 2000551
- [11] Choi Y C, Lee D U, Noh J H, Kim E K and Seok S I 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3587–92
- [12] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N and Snaith H J 2012 *Science* **338** 643–7
- [13] Zhang F, Liu X, Yi C, Bi D, Luo J, Wang S, Li X, Xiao Y, Zakeeruddin S M and Grätzel M 2016 *Chem. Sus. Chem.* **9** 2578–85
- [14] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K and Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316–319
- [15] Zhu K, Kopidakis N, Neale N R, Van De Lagemaat J and Frank A J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 25174–80
- [16] Lee S W, Ahn K S, Zhu K, Neale N R and Frank A J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 21285–90
- [17] Marchioro A, Dualeh A, Punzi A, Grätzel M and Moser J E 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 26721–7
- [18] Adhikari S G, Shamsaldeen A and Andersson G G 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 164704
- [19] Ostapchenko V, Huang Q, Zhang Q and Zhao C 2017 *Int. J. Electrochem. Sci.* **12** 2262–71
- [20] Choi H, Nahm C, Kim J, Moon J, Nam S, Jung D R and Park B 2012 *Curr. Appl Phys.* **12** 737–41
- [21] Sommeling P M, O'Regan B C, Haswell R R, Smit H J P, Bakker N J, Smits J J T, Kroon J M and van Roosmalen J A M 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19191–7
- [22] Murakami T N, Miyadera T, Funaki T, Cojocaru L, Kazaoui S, Chikamatsu M and Segawa H 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 36708–14
- [23] Wang E, Chen P, Yin X, Gao B and Que W 2018 *J. Adv. Dielectr* **8** 2–8
- [24] Liu Z, Chen Q, Hong Z, Zhou H, Xu X, De Marco N, Sun P, Zhao Z, Cheng Y B and Yang Y 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 11076–83
- [25] Cojocaru L, Uchida S, Sanehira Y, Nakazaki J, Kubo T and Segawa H 2015 *Chem. Lett.* **44** 674–6
- [26] O'Regan B and Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737–40
- [27] Tang Q, Zhang H, Meng Y, He B and Yu L 2015 *Angew. Chem.* **54** 11448–52
- [28] Sun W, Choy K L and Wang M 2019 *Molecules* **24** 3466
- [29] O'Regan B C, Durrant J R, Sommeling P M and Bakker N J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 14001–10
- [30] Liu M, Endo M, Shimazaki A, Wakamiya A and Tachibana Y 2018 *J. Photopolym. Sci. Technol.* **31** 633–42
- [31] Makuta S, Liu M, Endo M, Nishimura H, Wakamiya A and Tachibana Y 2015 *Chem. Comm.* **52** 673–6
- [32] Chang J A, Im S H, Lee Y H, Kim H J, Lim C S, Heo J H and Seok S I 2012 *Nano Lett.* **12** 1863–7
- [33] Im S H, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Maiti N, Kim H J, Nazeeruddin M K, Grätzel M and Seok S I 2011 *Nano Lett.* **11** 4789–93
- [34] Chang J A, Rhee J H, Im S H, Lee Y H, Kim H J, Seok S I, Nazeeruddin M K and Grätzel M 2010 *Nano Lett.* **10** 2609–12
- [35] Moon S J, Itzhaik Y, Yum J H, Zakeeruddin S M, Hodes G and Grätzel M 2010 *Chem. Lett.* **1** 1524–7
- [36] Chen J, Wan Z, Liu J, Fu S Q, Zhang F, Yang S, Tao S, Wang M and Chen C 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 8649–58
- [37] Baron-Jaimes A, Ortiz-Soto K A, Millán-Franco M A, Miranda Gamboa R A, Rincón M and Jaramillo-Quintero O A 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56** 485501
- [38] Xu Y, Gao C, Tang S, Zhang J, Chen Y, Zhu Y and Hu Z 2019 *J. Alloys Compd.* **787** 1082–8
- [39] Jubu P R, Yam F K, Igba V M and Beh F P 2020 *J. Solid State Chem.* **290** 121576

- [40] Wang L, Fan J, Cao Z, Zheng Y, Yao Z, Shao G and Hu J 2014 *Chem. Asian J.* **9** 1904–12
- [41] Choudhury B and Choudhury A 2012 *J. Lumin.* **132** 178–84
- [42] Ocaña M, Fornés V, Ramos J V G and Serna C J 1988 *J. Solid State Chem.* **75** 364–72
- [43] Georgescu D, Baia L, Ersen O, Baia M and Simon S 2012 *J. Raman Spectrosc.* **43** 876–83
- [44] Ekoi E J, Gowen A, Dorrepaal R and Dowling D P 2019 *Results Phys.* **12** 1574–85
- [45] Biesinger M C, Lau L W M, Gerson A R and Smart R S C 2010 *Appl. Surf. Sci.* **257** 887–98
- [46] Biesinger M C, Payne B P, Hart B R, Grosvenor A P, McIntyre N S, Lau L W M and Smart R S C 2008 *J. Phys. Conf. Ser.* **100** 012025
- [47] Ghobadi A, Ghobadi T G U, Karadas F and Ozbay E 2018 *Sci. Rep.* **8** 16322
- [48] Posada-Borbon A, Bosio N and Gronbeck H 2021 *Surf. Sci.* **705** 121761
- [49] Liu T, Zhang J, Wu X, Liu H, Li F, Deng X, Lin F, Li X, Zhu Z and Jen A K Y 2020 *Sol. RRL* **4** 2000205
- [50] Ren Z, Wang N, Wei P, Cui M, Li X and Qin C 2020 *J. Chem. Eng.* **393** 124731
- [51] Hu W *et al* 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806095
- [52] Kaienburg P, Klingebiel B and Kirchartz T 2018 *Beilstein J. Nanotechnol.* **9** 2114–24
- [53] Chen J *et al* 2019 *Commun. Chem.* **2** 121
- [54] Maiti A, Chatterjee S and Pal A J 2020 *ACS Appl. Energy Mater* **3** 810–21
- [55] Kharbush S, Libowitzky E and Beran A 2009 *Eur. J. Mineral* **21** 325–33
- [56] Ibáñez J, Sans J A, Popescu C, López-Vidrier J, Elvira-Betanzos J J, Cuenca-Gotor V P, Gomis O, Manjón F J, Rodríguez-Hernández P and Muñoz A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 10547–58
- [57] Efthimiopoulos I, Buchan C and Wang Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 1–9
- [58] Sereni P, Musso M, Knoll P, Blaha P, Schwarz K and Schmidt G 2010 *AIP Conf. Proc.* **1267**, 1131–2
- [59] Ansari S A and Cho M H 2016 *Sci. Rep.* **6** 1–10
- [60] Tsvetkov N, Larina L, Kang J K and Shevaleevskiy O 2020 *Nanomaterials* **10** 296
- [61] Parize R, Katerski A, Gromyko I, Rapenne L, Roussel H, Kärber E, Appert E, Krunks M and Consonni V 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 9672–80
- [62] Tang R, Wang X, Jiang C, Li S, Liu W, Ju H, Yang S, Zhu C and Chen T 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 30314–21
- [63] Liu X, Wu J, Guo Q, Yang Y, Luo H, Liu Q, Wang X, He X, Huang M and Lan Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 11764–70
- [64] Zhou H, Han J, Pu X and Li X 2021 *J. Materiomics* **7** 1074–82
- [65] Calva-Yáñez J C, Pérez-Valdovinos O, Reynoso-Soto E A, Alvarado-Tenorio G, Jaramillo-Quintero O A and Rincón M 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys* **52** 125502

**Anexo 2: Portada de publicaciones en
colaboración relacionadas con celdas
solares de Sb_2S_3**



Interfacial engineering by non-toxic graphene-based nanoribbons for improved performance of planar Sb_2S_3 solar cells

Oscar Andrés Jaramillo-Quintero^{a,b,*}, Yarimeth Ameyalli Alarcón-Altamirano^{b,1},
Ramses Alejandro Miranda-Gamboa^{b,1}, Marina Elizabeth Rincón^{b,*}

^a Catedrático CONACYT-Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico

^b Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

S-doped GNR
Green interfacial layer
 Sb_2S_3 solar cells

ABSTRACT

Interfacial charge transfer is a determining factor for the development of highly efficient solar cells. In antimony-based solar cells, interfacial engineering at the absorber/electron transport material interface relies on the use of a toxic CdS interlayer. In this work, an environmental-friendly interfacial engineering approach for planar Sb_2S_3 solar cells was implemented by using graphene-based nanoribbons. Graphene nanoribbons (GNR) and sulfur-doped graphene nanoribbons (S-GNR) sheets were incorporated as interlayer between TiO_2 and Sb_2S_3 films in planar Sb_2S_3 solar cells, resulting in an enhanced photovoltaic performance up to 4.1%. Kelvin probe and C-V measurements revealed that the improvement was related to the superior built-in voltage due to the lower work function of the graphene-based interlayers along with a suitable cascade interfacial charge transfer. More importantly, surface photovoltage transient and intensity-modulated photocurrent and photovoltage spectroscopies also demonstrated that the presence of these interlayers decreased the electron transport time and suppressed the formation of interfacial states, which in turn reduced the interfacial recombination pathways boosting the performance of the devices fabricated. Although S-doped GNR provides the best results, more work is in progress to determine the cause of increased efficiency and the lack of significant V_{oc} increase.

1. Introduction

The development of emerging solar cells based on metal chalcogenide compounds as absorbing material has generated extensive attention in the photovoltaic research community. Owing to the earth abundance and environmentally friendly elemental composition, binary and ternary chalcogenides including Sb_2S_3 [1], SnS [2], AgBiS_2 [3] and $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ [4] offer a fascinating long-term solution for solar cell applications. Especially, Sb_2S_3 is an appropriate semiconductor material due to its high absorption coefficient of $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ at 450 nm [5], as well as its suitable band gap of $\sim 1.7 \text{ eV}$, being able to achieve the theoretical limit of $\sim 28\%$ for power conversion efficiency (PCE) under AM1.5 illumination [6]. However, to date, the best performing Sb_2S_3 based solar cell reaches a PCE of $\sim 7.5\%$ [7]. This poor photovoltaic performance is mainly attributed to Sb_2S_3 film quality, defect states at different interfaces and poor energy band alignment between layers [8–11].

The most commonly explored Sb_2S_3 solar cell architecture is based

on mesoporous electron transporting material (ETM), such as TiO_2 and ZnO [12,13]. A typical mesoporous Sb_2S_3 solar cell consists of: F-doped tin oxide (FTO)/compact-ETM (c-ETM)/mesoporous ETM (mp-ETM)/ Sb_2S_3 layer/hole transporting material (HTM)/metal contact. Efforts to enhance the PCE of this architecture have focused on different synthetic routes for Sb_2S_3 film, such as chemical bath deposition [14], rapid thermal evaporation [15] and solution methods [16], as well as on the introduction of various interfacial engineering strategies to improve the properties of the mp-ETM/ Sb_2S_3 and Sb_2S_3 /HTM interfaces [17,18]. For matching energy band levels between mp-ETM and Sb_2S_3 , Xu et al. [19] implemented ultrathin amorphous SiO_2 film as an interlayer between mp- TiO_2 and Sb_2S_3 to inhibit the interfacial charge recombination in Sb_2S_3 solar cells. They found that solar cells based on mp- TiO_2 / SiO_2 exhibited superior PCE values ($\sim 3.96\%$) compared to that of mp- TiO_2 ($\sim 3\%$), which was mainly because of the SiO_2 interlayer induced the formation of irregular large Sb_2S_3 crystals, increasing the light absorption and minimizing interfacial recombination. Another important point to consider is the oxidation of Sb_2S_3 film through interfacial

* Corresponding authors at: Catedrático CONACYT-Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico (Oscar Andrés Jaramillo-Quintero).

E-mail addresses: oajaq@ier.unam.mx (O.A. Jaramillo-Quintero), merg@ier.unam.mx (M.E. Rincón).

¹ These authors contributed equally to this work

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146705>

Received 3 February 2020; Received in revised form 13 May 2020; Accepted 14 May 2020

Available online 19 May 2020

0169-4332/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

RESEARCH ARTICLE

Functional ZnO/TiO₂ Bilayer as Electron Transport Material for Solution-Processed Sb₂S₃ Solar Cells

Agustin Baron Jaimes, Oscar Andrés Jaramillo-Quintero,*

Ramses Alejandro Miranda Gamboa, Ariosto Medina-Flores, and Marina Elizabeth Rincon*

Electron transport materials (ETMs) are considered a keystone component of third-generation solar cells. Among the alternative ETM, metal oxide bilayers have attracted increasing attention due to their easy processing and tunability of cascade energy alignment. Herein, a metal oxide bilayer that combines ZnO and TiO₂ compact films (ZnO/TiO₂) is implemented as ETM for solution-processed Sb₂S₃ planar solar cells. The bilayer ETM achieves the highest photovoltaic performance when compared with devices based on single ETM. Thus, the optimized device based on ZnO/TiO₂ ETM yields a champion efficiency of 5.08% with an open-circuit voltage of 0.58 V and a current density of 16.17 mA cm⁻². Using surface photovoltage, electrochemical impedance spectroscopy, and current density–voltage analyses, it is demonstrated that the use of ZnO/TiO₂ promotes charge injection, decreases series resistance and shutting paths, and leads to the reduction of charge recombination at the ETM/Sb₂S₃ interface.

ference suggests that there are still important challenges relative to basic materials and device properties that need to be overcome to boost the PCE of Sb₂S₃ solar cells, including those relative to electron transport materials (ETMs) and its interfaces.^[6–9]

TiO₂ and CdS are the most common compact films used as ETM in Sb₂S₃ planar solar cells, exhibiting higher PCE compared with other electron semiconductors, such as SnO₂ or ZnO.^[10,11] Regarding planar solar cells based on TiO₂ compact layer (c-TiO₂), considerable research has been accomplished in the last 10 years because of its nontoxicity and chemical stability.^[5,12–15] Kim et al.^[13] deposited ≈70 nm thick c-TiO₂ by atomic layer deposition (ALD) to assemble a Sb₂S₃ planar solar cell,

which demonstrated a PCE of 5.77%. Recently, Han et al.^[4] reported the use of spin-coated c-TiO₂ as ETM, yielding a PCE of 7.10% with a short-circuit current density (J_{sc}) of 17.24 mA cm⁻² and a fill factor (FF) of 57.18%. In general, research on TiO₂ ETM has been focused on improving the low electron mobility of TiO₂.^[16] On the other hand, a CdS thin film has also been implemented as ETM because of its high electron mobility and favorable energy alignment with Sb₂S₃.^[17–20] Tang et al.^[18] fabricated Sb₂S₃ planar solar cells onto CdS compact layer synthesized by chemical bath deposition, achieving a PCE of 6.02% with a corresponding open-circuit voltage (V_{oc}) of 707 mV and a J_{sc} of 15.2 mA cm⁻². Still, nowadays, there is a clear tendency for Cd-free ETM due to its high toxicity and Cd diffusion into the Sb₂S₃ film, limiting further photogenerated electron extraction.^[21]

To address the drawbacks of c-TiO₂, many groups have implemented a dual metal oxide ETM for planar perovskite solar cells, i.e., TiO₂/SnO₂,^[22] TiO₂/ZnO,^[23] and NiO/TiO₂.^[24] They found that the metal oxide bilayer ETM provides an improved charge separation of the carriers generated at the light-absorbing material, due to the proper position of the energy levels of the conduction bands. Among the alternative n-type metal oxides, ZnO is a promising candidate for ETM not only because of its band position, but also because it has higher electron mobility than TiO₂.^[25] Nevertheless, only few studies have attempted the application of ZnO compact layer (c-ZnO) as ETM for Sb₂S₃ planar solar cells, reaching a PCE of 2.4% and 3.0% by depositing Sb₂S₃ using thermal evaporation and ALD, respectively.^[11,26] For solution-processed methods, low photovoltaic efficiency has been


1. Introduction

Exploring low cost and environmentally friendly materials for efficient solar cell applications is an important aspect to tackle the actual global warming. In particular, binary metal-chalcogenide semiconductors have drawn significant attention as light-absorbing materials in solar cells, mostly due to their excellent optoelectrical properties.^[1–3] As an example, earth-abundant antimony sulfide (Sb₂S₃) used as absorber in planar solar cells results in a power conversion efficiency (PCE) of 7.1%,^[4] which is significantly below the theoretical efficiency of

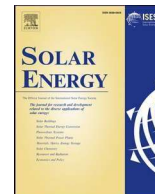
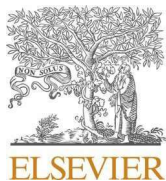
Dr. O. A. Jaramillo-Quintero
Catedrático CONACYT-Instituto de Energías Renovables
Universidad Nacional Autónoma de México
Privada Xochicalco S/N, Temixco C.P. 62580, Mor., México

Dr. A. Baron Jaimes, Dr. O. A. Jaramillo-Quintero, R. A. Miranda Gamboa,
Dr. M. E. Rincon
Instituto de Energías Renovables
Universidad Nacional Autónoma de México
Privada Xochicalco S/N, Temixco C.P. 62580, Mor., México
E-mail: oajaq@ier.unam.mx; merg@ier.unam.mx

Dr. A. Medina-Flores
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Avenida Francisco J. Mújica S/N Ciudad Universitaria, Morelia,
Michoacán C.P. 58030, México

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/solr.202000764>.

DOI: 10.1002/solr.202000764



Cadmium-free ZnS interfacial layer for hydrothermally processed Sb₂S₃ solar cells

Oscar Andrés Jaramillo-Quintero^{a,b,*}, Agustín Baron-Jaimes^a,
Ramses Alejandro Miranda-Gamboa^a, Marina Elizabeth Rincon^{a,*}

^a Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico

^b Catedrático CONACYT-Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Cd-free buffer layer
Hydrothermal synthesis
Sb₂S₃ solar cells
ZnS interlayer

ABSTRACT

There is a concomitant interest in reducing carbon footprint and harvesting solar energy with environmentally-friendly materials. In this context, the recent hydrothermal deposition of antimony sulfide is considered promising for low-cost and simple fabrication of photovoltaic devices. However, the need for a CdS film as buffer layer is still a drawback to this approach. In this study, a new strategy by adding a Cd-free ZnS interlayer obtained by successive ionic layer adsorption and reaction method between TiO₂ and Sb₂S₃ film is explored. The structural and morphological characterization of hydrothermally deposited Sb₂S₃ on TiO₂ with and without a ZnS interlayer demonstrate that these films have different crystal orientation and surface morphologies. The champion Sb₂S₃ solar cell based on ZnS interlayer achieves a power conversion efficiency (PCE) of 5.01%, whereas devices fabricated with pristine TiO₂ yields a PCE of 3.42% under similar conditions. Diffusion coefficient, electron diffusion length and interfacial charge recombination measurements show the beneficial effect of adding a ZnS interlayer on the performance properties of hydrothermally processed Sb₂S₃ solar cells.

1. Introduction

Over the past decades, antimony sulfide (Sb₂S₃) has been implemented for various electronics and energy applications including photovoltaics (Wang et al., 2019; Yang et al., 2019), photocatalytic water splitting (Wang et al., 2020a, 2020b; Prabhakar et al., 2020), sensors (Gao et al., 2020; Guo et al., 2017) and energy storage (Sahoo et al., 2019; Jaramillo-Quintero et al., 2021). For photovoltaic applications, Sb₂S₃ thin films exhibit long-term stability and important optoelectronic properties such as suitable band gap and large absorption coefficient in the visible light region (Lei et al., 2019). The highest power conversion efficiency (PCE) achieved by planar solar cells based on Sb₂S₃ thin films is about 7.1% (Han et al., 2020), it is still far below the theoretical Shockley–Queisser limit (Rühle, 2016).

Sb₂S₃ films with properly controlled crystal structures, morphologies and optoelectronic properties have been obtained by either physical or chemical synthesis routes (Baron Jaimes et al., 2021; Chen et al., 2019; Tang et al., 2018; Shaji et al., 2017; Zeng et al., 2020; Liu et al., 2016; Lee et al., 2020). Since the work reported by Liu et al. (2016),

hydrothermal method is rapidly gaining attention for fabrication of Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ and Sb₂S₃ films (Chen and Chen, 2020; Jin et al., 2020; Tang et al., 2020; Wang et al., 2020a) because of its relative simplicity, low cost, and promising large-scale production. For instance, Tang et al. (2020) developed planar solar cells based on Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ and Sb₂S₃ synthesized by hydrothermal process, with efficiencies reaching 10.1 and 6%, respectively. The introduction of Se in the precursor solution led to a more suitable band gap and crystal orientation between Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ and Sb₂S₃ films deposited on CdS layer. Jin et al. (2020) obtained a hydrothermal growth of [hk1]-oriented Sb₂S₃ film on TiO₂/CdS by introducing additional Cd²⁺ into the precursor solution. They found that the optimized solar cell demonstrated better charge transport and suppressed recombination due to a favorable crystal orientation, yielding a PCE of 6.4%.

Despite these significant advances, most studies focus on the use of CdS films to improve the quality and adherence of the hydrothermally Sb₂S₃ film, particularly when it is deposited on TiO₂. Given the urgency of reducing toxic materials in general devices, it is essential to minimize the use of CdS as a buffer layer to prepare Sb₂S₃ films by hydrothermal

* Corresponding authors at: Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico (O.A. Jaramillo-Quintero).

E-mail addresses: oajaq@ier.unam.mx (O.A. Jaramillo-Quintero), merg@ier.unam.mx (M.E. Rincon).

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.06.037>

Received 16 April 2021; Received in revised form 31 May 2021; Accepted 14 June 2021

Available online 23 June 2021

0038-092X/© 2021 International Solar Energy Society. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.