

03074



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO

UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS
SOLARES DE TiO_2 SENSIBILIZADAS CON TINTES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN ENERGÍA SOLAR
(OPCIÓN FOTOVOLTAICA)

PRESENTA

ALFREDO OLEA ROGEL

DIRECTOR DE TESIS: DR. SEBASTIAN JOSEPH P.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

TEMIXCO, MORELOS

JULIO DEL 2002.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Centro de Investigación en Energía (CIE) y al pueblo de México.

Al jurado revisor de tesis:

Dr. Sebastián Pathiyamattom Joseph.

M.C. José Campos Álvarez.

Dr. José Gonzalo González Rodríguez.

Dr. José Antonio Toledo Antonio.

Dr. Xavier Mathew.

Por sus invaluable comentarios y sugerencias para la corrección de este trabajo.

A la Dra. Julia Tagüeña Parga y el Dr. Aaron Sanchez Juarez por compartir sus conocimientos conmigo.

A CONACyT por el apoyo del proyecto G38618-U y a DEGAPA con el proyecto IN102100.

Al Dr. Sebastian y al M.C. José Campos Álvarez por el apoyo a este trabajo de tesis, y también por su gran amistad incondicional.

Al ing. Oscar Gomez Daza, por su valiosa ayuda.

A mis compañeros TODOS.

DEDICATORIA.

A mis madres.

Agustina, Alfonsina y Marciana.

Gracias por cuidarme y apoyarme.

A Charo, Tomás, Alejandro y su familia.

A mi hermanita la gordita y su esposo.

Irma y Frank.

A Tomás y Remigio Rogel.

A mi abuelo

Ausencio Rogel

Por creer en mi y enseñarme a luchar siempre hasta el final.

**Aunque ya te fuiste aún sigues conmigo enseñandome a andar por la vida...
hasta el final.**

ÍNDICE.

	Página
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.	4
RESUMEN.	6
OBJETIVO.	6
INTRODUCCIÓN.	7
CAPÍTULO 1.	
1. CONCEPTOS BÁSICOS.	10
1.1 Semiconductores.	10
1.2 Semiconductores intrínsecos y semiconductores con impurezas.	15
1.3 Portadores de carga en los semiconductores.	18
1.4 Efecto fotovoltaico.	21
1.5 Celda fotovoltaica.	22
CAPÍTULO 2.	
2. CELDA SOLAR NANÓCRISTALINA SENSIBILIZADA CON TINTES.	24
2.1 Componentes de la celda.	26
2.2 Electrolitos para celdas solares de TiO ₂ sensibilizadas.	28
2.3 El tinte	29
2.4 El contraelectrodo.	29
2.5 Foelectrodo.	30
2.6 El TiO ₂ .	30
2.7 Preparación de las celdas.	32
2.8 Principio de funcionamiento.	36

CAPÍTULO 3.

3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE TiO₂ COMO SEMICONDUCTOR PARA SU APLICACIÓN EN CELDA SOLAR.	38
3.1 El TiO₂ y sus características.	38
3.2 ¿Qué es el dióxido del titanio?	40
3.3 Cristales de anatasa y rutilo.	41
3.4 Los usos del dióxido de titanio	43
3.5 El procedimiento experimental	43

CAPÍTULO 4

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN.	44
4.1 Preparación de películas semiconductoras de TiO₂.	44
4.2 Elaboración del fotoelectrodo de TiO₂ sensibilizados con tintes.	46
4.3 Contraelectrodo.	48
4.4 Caracterización física y química.	48
4.5 Propiedades morfológicas y estructurales.	50
4.6 Ensamble de la celda solar.	55
4.7 Propiedades optoelectrónicas.	56
4.8 Propiedades eléctricas.	57
4.9 Caracterización de las celdas solares.	57
4.10 Sistema de adquisición de datos.	58
4.11 Principio de funcionamiento del sistema de caracterización.	60
4.12 Dispositivos y materiales utilizados.	60
4.13 Mediciones I vs V.	61

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS Y CELDAS SOLARES DE TiO₂ SENSIBILIZADA CON TINTES.	63
5.1 Resultados del análisis por microscopia electrónica de barrido de las películas de TiO₂.	64
5.2 Resultado del análisis por difracción de rayos X (XRD)	65
5.3 Análisis por espectrofotometría óptica	67
5.4 Estudio de fotorespuesta de las películas de TiO₂	69
5.5 Mediciones optoelectrónicas de la celda solar con tinte	71
5.6 Ecuaciones para los cálculos	73
5.7 Respuesta espectral de la celda de TiO₂	83
CONCLUSIONES	86
TRABAJO A FUTURO	87
REFERENCIAS	88

ARTÍCULOS PUBLICADOS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS

1. A. Olea, G. Ponce and P.J. Sebastian: Electron transfer via natural dyes for solar conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 59, 137 (1999)
2. A. Olea and P. J. Sebastian: (Zn,Cd)S porous layers for dye-sensitized solar cell application, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55, 149 (1998)
3. A. Olea, P.J. Sebastian, G.P. Smestad, J. Ortega and V. De la Garza: Transferencia del electrón mediante tintes orgánicos para la conversión solar, XXII Reunión Nacional de Energía Solar, Mexicali, B.C., México, Oct. 1998
4. Alfredo Olea Rogel y P.J. Sebastián: CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA DE CELDAS NANOCRISTALINAS DE TiO₂ SENSIBILIZADAS CON TINTES ORGÁNICOS, XXV Semana Nacional de Energía Solar, Vol. 25, P. 463, San Luis Potosí, México, Oct. 2001

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.

En el capítulo 1 se realiza una revisión de algunos conceptos fundamentales sobre semiconductores y estructuras fotovoltaicas. Se describe como trabaja una celda solar y cuales son los parámetros que la definen. También se da una breve introducción de las celdas solares de película delgada y sus ventajas. Se hace mención a diferentes tipos de celdas fotovoltaicas.

En el capítulo 2 se describe la tecnología de celdas solares nanocrystalina sensibilizada con tintes. Se explican los diferentes partes que constituyen una celda solar nanocrystalina y el funcionamiento de cada parte. Además se exponen los antecedentes del trabajo realizado en torno a la tecnología fotovoltaica del TiO₂ y su situación actual.

En el capítulo 3 se describe las propiedades físicas y químicas de TiO₂, sus características como material semiconductor para aplicarse en celdas solares nanocrystalinas y al final los proceso de obtención de TiO₂ desde de diferentes precursores y métodos.

En el capítulo 4 se presenta las técnicas de depósito utilizadas para la preparación de los materiales como son la serigrafía, el sistema de transporte de vapor químico mediante un gas (CVTG) y el depósito químico sol-gel. También se muestran las condiciones de depósito experimentales utilizadas para la preparación de las películas desarrolladas en este trabajo y las técnicas de caracterización utilizadas.

En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización física y química de las películas de TiO_2 , los tintes y las celdas solares desarrolladas en base a estos materiales. Dicha caracterización se realizó con las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopio de barrido electrónico (SEM) y microprueba electrónica (EMPA). Posteriormente, en el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos de la preparación y caracterización de los materiales complementarios que forman una celda solar.

Por último, se exponen las conclusiones de la investigación realizada en este trabajo de tesis y las recomendaciones para el trabajo a futuro.

RESUMEN.

En este trabajo de investigación hemos estudiado un nuevo concepto de celda solar nanocristalina sensibilizada con tintes. El material semiconductor estudiado en este caso fue el TiO_2 . En dicho estudio se desarrolló un proceso de depósito de películas gruesas de TiO_2 tipo n y con una brecha de banda amplia, que al ser sometidas a un tratamiento térmico en aire se muestran características de semiconductor nanocristalina. Este hecho se demostró con la elaboración de celdas solares basadas en películas gruesas de TiO_2 preparadas por la técnica de serigrafía y sinterizado, misma que reportaron eficiencias de conversión de 8%. Las celdas solares se elaboraron y evaluaron bajo condiciones estándares (AM 1.5).

OBJETIVO.

El objetivo de esta tesis consiste en la preparación de nuevos materiales para la construcción de celdas solares basadas en TiO_2 , así como las caracterizaciones optoelectrónicas de los fotoelectrodos obtenidos y de las celdas solares construidas que permita la conversión de la energía solar a eléctrica.

Las metas particulares de este trabajo de investigación son:

- 1) Desarrollo y caracterización de fotoelectrodos de TiO_2 , utilizando las técnicas de serigrafía y sinterizado,
- 2) Preparación y caracterización de tintes naturales depositados sobre TiO_2 , que permiten sustituir a los tintes sintéticos basados en organometálicos de Ru,
- 3) Elaboración de estructuras fotovoltaicas del tipo Vidrio/ SnO_2 / TiO_2 /Tinte/electrolito/ SnO_2 /Vidrio,
- 4) Caracterización optoelectrónica de estructuras fotovoltaicas.

RESUMEN.

En este trabajo de investigación hemos estudiado un nuevo concepto de celda solar nanocrystalina sensibilizada con tintes. El material semiconductor estudiado en este caso fue el TiO_2 . En dicho estudio se desarrolló un proceso de depósito de películas gruesas de TiO_2 tipo n y con una brecha de banda amplia, que al ser sometidas a un tratamiento térmico en aire se muestran características de semiconductor nanocrystalina. Este hecho se demostró con la elaboración de celdas solares basadas en películas gruesas de TiO_2 preparadas por la técnica de serigrafía y sinterizado, misma que reportaron eficiencias de conversión de 8%. Las celdas solares se elaboraron y evaluaron bajo condiciones estándares (AM 1.5).

OBJETIVO.

El objetivo de esta tesis consiste en la preparación de nuevos materiales para la construcción de celdas solares basadas en TiO_2 , así como las caracterizaciones optoelectrónicas de los fotoelectrodos obtenidos y de las celdas solares construidas que permita la conversión de la energía solar a eléctrica.

Las metas particulares de este trabajo de investigación son:

- 1) Desarrollo y caracterización de fotoelectrodos de TiO_2 , utilizando las técnicas de serigrafía y sinterizado,
- 2) Preparación y caracterización de tintes naturales depositados sobre TiO_2 , que permiten sustituir a los tintes sintéticos basados en organometálicos de Ru,
- 3) Elaboración de estructuras fotovoltaicas del tipo Vidrio/ SnO_2 / TiO_2 /Tinte/electrolito/ SnO_2 /Vidrio,
- 4) Caracterización optoelectrónica de estructuras fotovoltaicas.

INTRODUCCIÓN.

Las grandes emisiones de los diferentes gases, y desechos tóxicos los cuales son producto del uso de combustibles de origen fósiles, causan un gran daño a todo el planeta y por consecuencia a todos los seres vivos que lo habitamos; pero los "beneficios" fueron tantos que no importó esto, hasta que el daño es ya muy grave, para todos. Hoy en día varios investigadores se han dado la tarea de generar energía buscando nuevas fuentes ya que independientemente del daño que causan los combustibles fósiles su fuente es limitada y debido al uso irracional de estos ha provocado su disminución, y muy probablemente en un futuro no muy lejano su desaparición. La energía nuclear, que aparentemente vino a solucionar el problema, resultó ser mucho más peligrosa que la anterior, por lo tanto, es de vital importancia buscar nuevas fuentes de energía limpias, seguras, económicas y de igual o mejor eficiencia que las que existen actualmente. La parte económica y la eficiencia; representan el gran reto que existe en la búsqueda de los nuevos materiales para la conversión de energía.

En la actualidad resulta cada vez más difícil la generación de energía eléctrica empleando procesos convencionales, debido a la contaminación ambiental y al carácter finito de las fuentes no renovables de energía. Por esta razón, surge la necesidad de buscar nuevas alternativas que puedan contribuir a solucionar el problema de la generación de energía eléctrica. La energía solar es una de las fuentes no convencionales de generación energía más prometedoras para satisfacer cierto porcentaje de la demanda mundial de energía, principalmente en regiones localizadas lejos de las líneas de distribución de energía eléctrica.

Hay dos formas conocidas en que el ser humano puede aprovechar la energía solar. Una es por medio de procesos fototérmicos para calentamiento de fluidos y generar calor de proceso y el otro es mediante el efecto fotovoltaico a través del cual, la luz solar se convierte en electricidad sin pasar por ningún proceso intermedio.

Los dispositivos donde se lleva a cabo la transformación de luz solar en electricidad se llaman generadores fotovoltaicos y a la unidad mínima en que se realiza dicho efecto se le llama celda solar.

Existen cinco tipos de sistemas de generación fotovoltaica:

- 1) Celdas solares basadas en silicio monocristalino y policristalino.
- 2) Celdas solares basadas en silicio amorfo.
- 3) Sistemas fotovoltaicos de concentración.
- 4) Sistemas fotovoltaicos basados en películas delgadas policristalinas.
- 5) Celdas solares nanocristalinas sensibilizadas.

Actualmente, la mayor participación de los sistemas fotovoltaicos en el mercado le corresponde a las tecnologías fotovoltaicas basadas en silicio monocristalino, policristalino y amorfo. El costo promedio de los módulos es de aproximadamente 3 a 5 USD/watt. La participación de la tecnología de película delgada es muy pequeña todavía.

Se sabe que el silicio no es el material ideal para la conversión fotovoltaica ya que es un semiconductor de estructura de banda indirecta. La absorción de luz es más débil en un semiconductor indirecto que en un semiconductor directo. Desde un punto de vista de los materiales, esto tiene una seria consecuencia. Por ejemplo para la absorción del 90% de luz se requiere solamente 1 μm para un semiconductor directo mientras que para el Si se requieren 100 μm . Además si a esto hay que agregarle el alto costo de manufactura del Si y el enorme desperdicio de material durante su procesamiento (más del 50%) encontramos que la principal razón de la baja penetración de los sistemas fotovoltaicos en el mercado es su alto costo. Es por ello, que se están realizando grandes esfuerzos en la búsqueda de nuevos y mejores materiales.

Los requerimientos que tiene que cumplir un material para su utilización en celdas solares son:

- Brecha de banda entre 1.1 y 1.7 eV.
- Estructura de banda directa.
- Disponibilidad y materiales no tóxicos.
- Técnica de depósito reproducible, sencilla y apropiada para producción en áreas grandes.
- Buena eficiencia de conversión fotovoltaica.
- Estabilidad.

Cumpliendo estos requerimientos los materiales tienen un alto coeficiente de absorción se requiere solamente alrededor de 1 a 2 μm de material activo. De esta manera se reduce drásticamente la cantidad de material requerido comparado con el silicio cristalino (obleas de 150 a 300 μm).

CAPÍTULO 1

1. CONCEPTOS BÁSICOS.

1.1 Semiconductores.

En un principio la preocupación principal consistía en entender las propiedades eléctricas y térmicas de los conductores y los aisladores metálicos, así como comprender por qué algunos materiales son muy buenos conductores de la electricidad y otros muy deficientes. Estos objetivos se han logrado en general, y a partir de entonces se ha centrado un análisis detallado de las propiedades de los semiconductores.

En la actualidad los materiales semiconductores son la base de los dispositivos electrónicos. Un material semiconductor no es un mal conductor ni tampoco un aislante, es un material que puede poseer cualquiera de las dos características.

El semiconductor posee una conductividad del orden de 10^{-8} y 10^3 $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ algunos ejemplos de semiconductores son, germanio, silicio, GaAs, fosforo de galio, sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio, etc.

Para el caso del cobre tenemos $\rho=10^{-6}$ $\Omega\text{-cm}$,

para germanio $\rho=50$ $\Omega\text{-cm}$,

para el silicio $\rho=50 \times 10^3$ $\Omega\text{-cm}$,

para la mica $\rho=10^{12}$ $\Omega\text{-cm}$.

Por tanto podemos decir que un semiconductor es un material cuya conductividad eléctrica está térmicamente activa. A un aumento de la temperatura existe un aumento en la conductividad (σ).

El término resistividad (ρ) de un material se utiliza cuando se comparan los niveles de resistencia del material, y sus unidades son el $\Omega\text{-cm}$, por todo esto podemos deducir que la resistividad es igual al inverso de la conductividad σ .

Algunas de las cualidades de los semiconductores, se deben a su estructura atómica; los átomos forman un patrón bien definido que es de naturaleza periódica (es decir que se repite en forma continua). Un patrón completo de llama cristal y el arreglo periódico de los átomos, red. En el caso del silicio y el germanio el cristal tiene una estructura tridimensional del diamante.

Cualquier material compuesto únicamente de estructuras cristalinas repetitivas del mismo tipo se llama estructura monocristalina, ver figura 1.1.

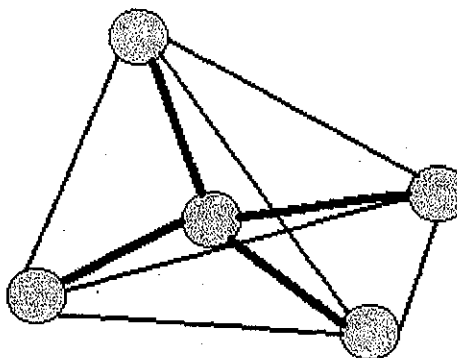


Figura 1.1. Estructura monocristalina del Ge y Si (diamante).

Los procesos electrónicos se pueden comprender con mayor facilidad y profundidad en los semiconductores que en otras clases de materiales. La tecnología del crecimiento de cristales ha hecho posible producir cristales de ciertas sustancias semiconductoras; de una pureza y perfección cristalina fantásticas. La existencia de estos cristales casi perfectos permite al experimentador observar las propiedades de transporte electrónico, los efectos termoeléctricos y galvanométricos con facilidad y precisión. Por lo tanto en los semiconductores se puede observar e interpretar y explicar con facilidad los

fenómenos que en las sustancias metálicas, sería difícil o imposible medir con precisión o explicar.

Un semiconductor cristalino tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a temperatura de cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas. En el cero absoluto, el semiconductor es un aislador perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas, pero a temperaturas altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida, con el fin de convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción. [1] , ver figura 1.2

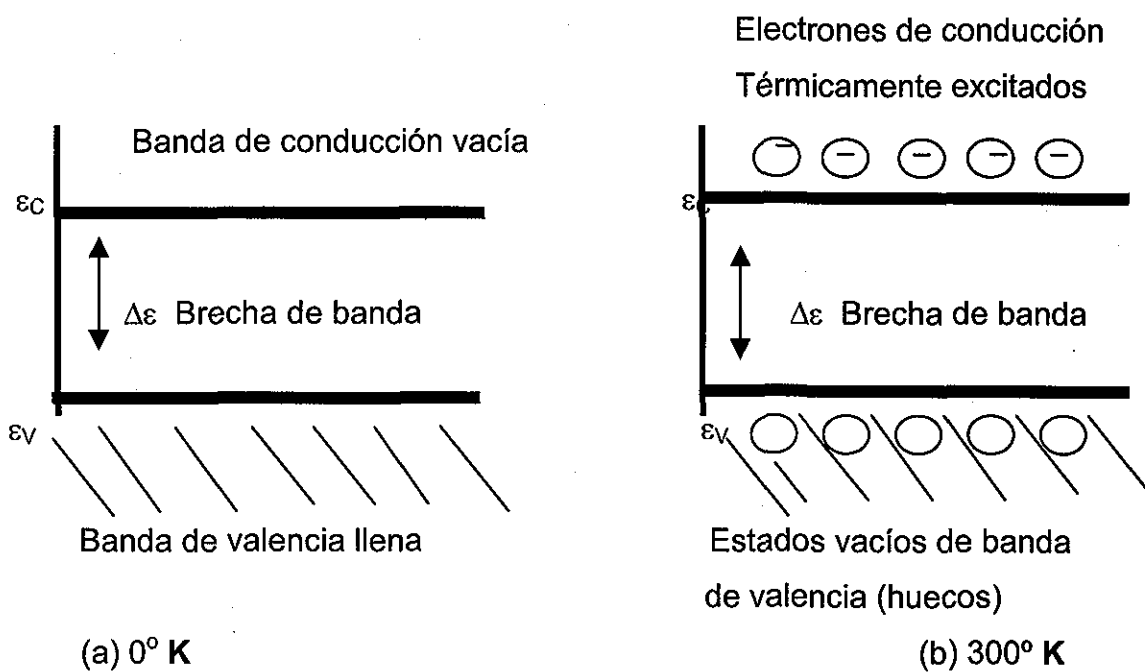


Figura 1.2 bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.

Es evidente que el número de electrones y huecos debe elevarse al incrementar la temperatura y, por lo tanto la conductividad eléctrica también aumenta al subir la temperatura.

Los electrones de la banda de valencia son los que forman los enlaces covalentes de parejas de electrones tetraédricamente dispuestos entre los átomos. La excitación térmica de un electrón de la banda de valencia a la de conducción corresponde físicamente a la supresión de un electrón de la pareja del enlace covalente por medio de la agitación térmica de la red. Por lo tanto, el electrón se convierte en un electrón libre fuera del enlace covalente de la red y queda disponible para funcionar como portador de carga con el fin de conducir una corriente a través del cristal. Ver figura 1.3. Al suceder esto el electrón deja una deficiencia en el enlace covalente del cristal (hueco), tanto el electrón libre como el hueco son migratorios y estos pueden vagar libremente dentro del cristal de una manera aleatoria [1].

Los electrones libres y los huecos se moverán también en respuesta a un campo eléctrico y pueden dar origen a una corriente macroscópica que fluye por el cristal.

Germanio

Numero de niveles de energía: 4

Primer nivel de energía: 2

Segundo nivel de energía: 8

Tercer nivel de energía: 18

Cuarto nivel de energía: 4

Indio

Número de niveles de energía: 5

Primer nivel de energía: 2

Segundo nivel de energía: 8

Tercer nivel de energía: 18

Cuarto nivel de energía: 18

Quinto nivel de energía: 3

Arsénico

Número de niveles de energía: 4

Primer nivel de energía: 2

Segundo nivel de energía: 8

Tercer nivel de energía: 18

Cuarto nivel de energía: 5

[2-4]

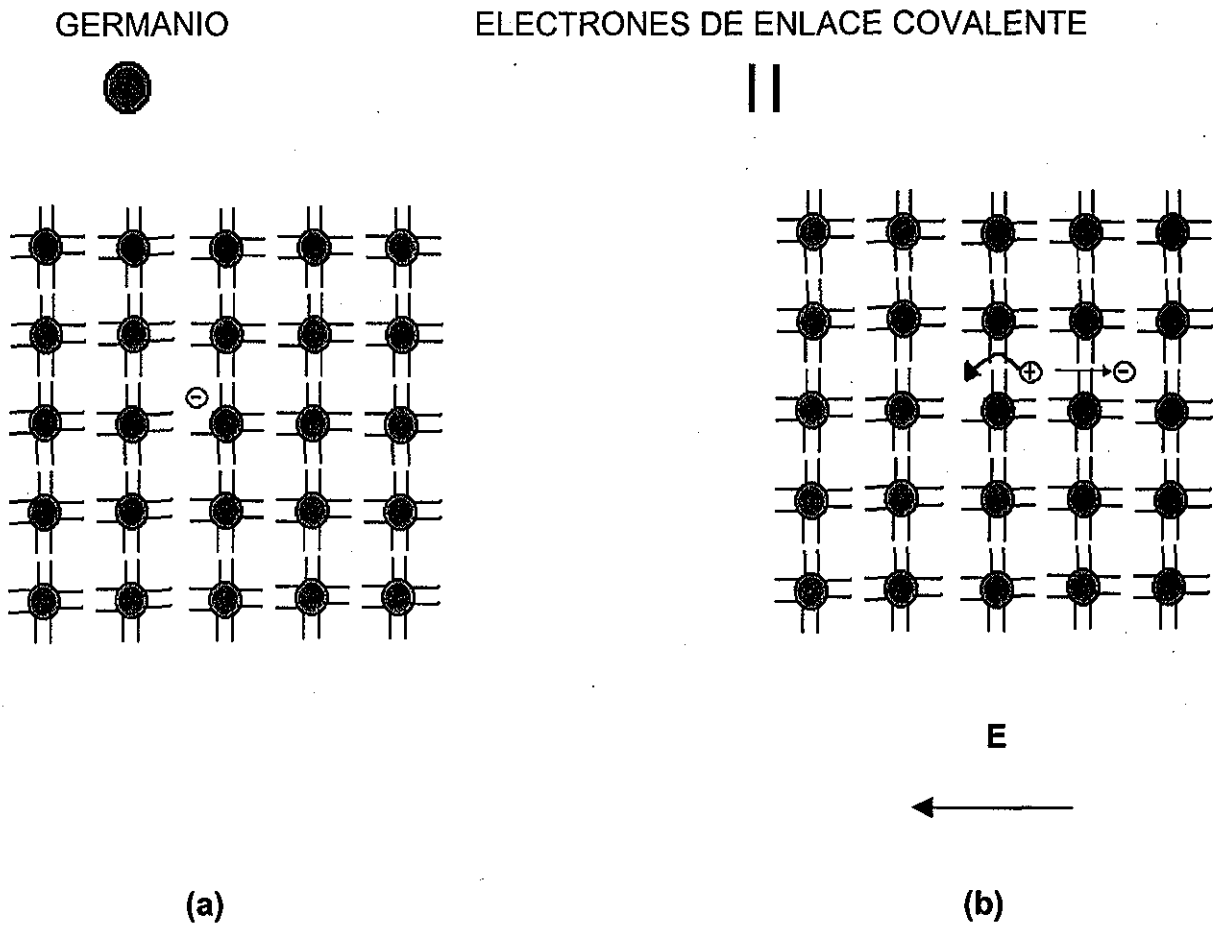


Figura 1.3. (a) Un electrón libre y un hueco producidos por la ionización térmica de un electrón que originalmente se encontraba en un enlace covalente. (b) Movimiento de un electrón libre (a la derecha) y el hueco (a la izquierda) cuando se aplica un campo eléctrico.

1.2 Semiconductores intrínsecos y semiconductores con impurezas.

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía, se conoce como semiconductor intrínseco. Los huecos y los electrones creados de esta manera a menudo se denominan portadores intrínsecos de carga y la conductividad originada por estos portadores se llama conductividad intrínseca. En un semiconductor intrínseco las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente un hueco.

Las características de los materiales semiconductores pueden alterarse de modo considerable mediante la adición de ciertos átomos como impureza en el material semiconductor relativamente puro. Estas impurezas, aunque quizás solo se agregue 1 parte en cada 10 millones, pueden alterar la estructura de bandas lo suficiente como para cambiar totalmente las propiedades eléctricas del material. Un material semiconductor que se ha sometido a este proceso de impurificación se denomina material extrínseco. Hay dos materiales extrínsecos de importancia para la fabricación de dispositivos semiconductores; el tipo N y el tipo P.

Tanto los materiales tipo N como el tipo P se forman agregando un número predeterminado de átomos de impureza a una base por ejemplo de germanio (Ge).

El tipo N se crea añadiendo todos aquellos elementos de impureza que tengan cinco electrones de valencia (pentavalentes), como antimonio, arsénico y fósforo. El efecto de estas impurezas se indica en la figura 1.4 (empleando arsénico como impureza en una base de germanio). Puesto que el átomo de impureza insertado ha donado a la estructura un electrón relativamente "libre".

Es muy fácil introducir cantidades muy pequeñas de sustancias tales como arsénico, antimonio u otros elementos pertenecientes al grupo V de la tabla periódica, en cristales puros de silicio o germanio, como impurezas de sustitución, es decir, como átomos de impurezas que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos

de semiconductores covalentes. Los átomos de grupo V tienen cinco electrones de valencia. Cuatro de ellos se usan para formar enlaces covalentes con átomos circunvecinos del semiconductor y el quinto se enlaza al átomo de impureza solo mediante fuerzas electrostáticas que son muy débiles y por lo tanto se pueden ionizar con facilidad mediante la agitación térmica de la red a temperaturas ordinarias para proporcionar una conducción electrónica adicional. Entonces el átomo de impureza que queda se convierte en un ion positivo, que será inmóvil por estar unido fuertemente a cuatro átomos vecinos por medio de los enlaces covalentes normales.

Se requiere tan poca energía para ionizar un átomo de impureza donadora del grupo V en silicio y germanio que prácticamente todas las impurezas del grupo V en estos materiales se ionizan a temperaturas aproximadas a los 20 K, Ver figura 1.4 (a).

Si en lugar de los átomos del grupo V se introducen en la red átomos de impurezas del grupo III (Al, Ga, In, etc.), se observará un efecto contrario. Estos átomos tienen solo tres electrones de valencia que se usan para formar enlaces covalentes en tres átomos cercanos; pero el cuarto enlace siempre carece de un electrón. Esto provoca un hueco que se crea en la estructura del enlace covalente, este hueco puede emigrar alejándose del sitio de la impureza debido a que un electrón adicional puede también emigrar al sitio de la impureza y llenar el cuarto enlace de par de electrones, esto presenta una carga negativa en el átomo de impurezas. Posteriormente el hueco se asocia con el átomo cercano que no se puede distinguir de un hueco técnicamente formado, ver figura 1.4 (b).

La energía necesaria para la migración de huecos lejos de la impureza es del orden de la energía que se requiere para eliminar el electrón adicional de un átomo donador. Por lo tanto, menos a temperaturas muy bajas, todos los huecos serán migratorios y todos los átomos de impurezas del grupo III serán iones negativos inmóviles [1].

Los cristales formados de esta manera se les conocen como semiconductores tipo P, dado que los portadores de carga mayoritarios son positivos. Los átomos de sustitución

del grupo III se clasifican casi siempre como átomos receptores, debido a que pueden recibir un electrón de la estructura del enlace covalente liberando un hueco móvil. Cuando en un cristal semiconductor existen impurezas de ambos tipos, la conductividad es invariablemente mayor que la referente a un semiconductor puro o intrínseco a la misma temperatura, debido a los portadores de carga adicionales originados por los átomos de impureza y en general, mientras más grande sea la concentración de impurezas, mayor será la conductividad [5].

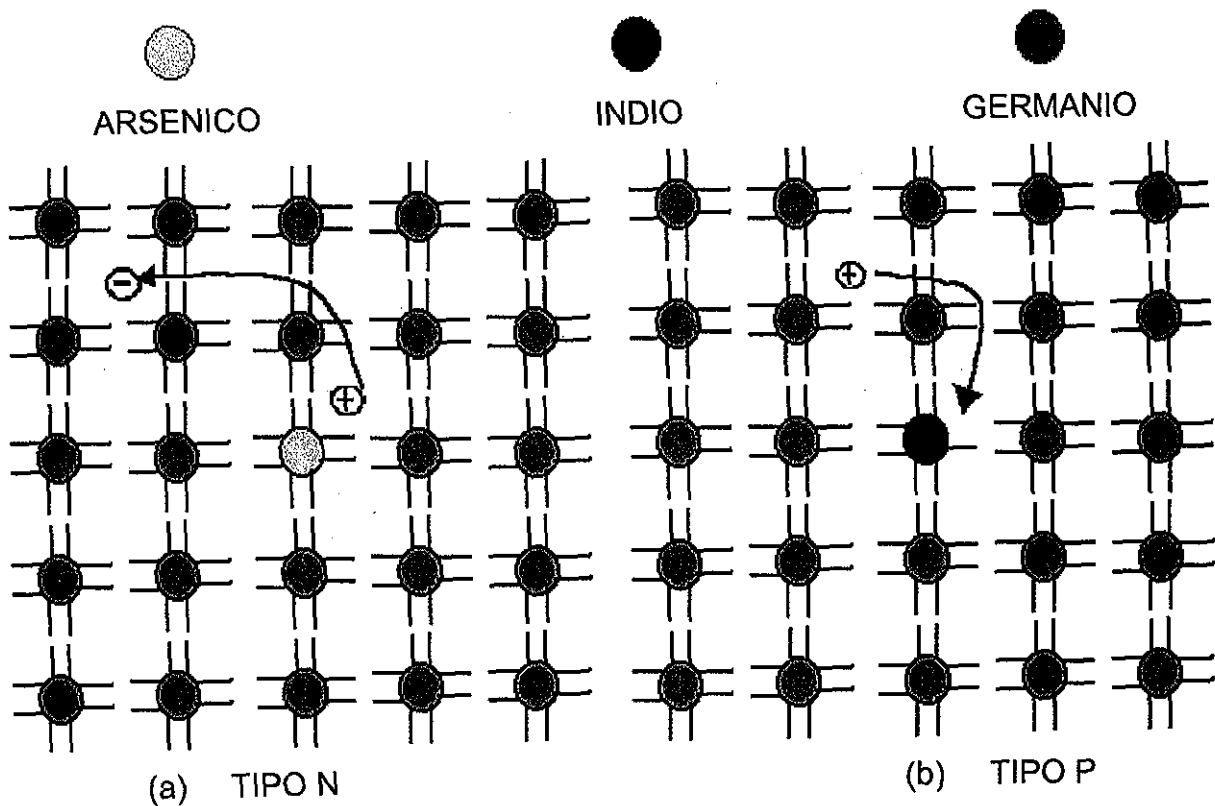


Figura 1.4. (a) Electrón libre originado por la ionización de un átomo de impureza de arsénico de sustitución, (b) hueco libre producido por la ionización de un átomo de indio de impureza de sustitución.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3 Portadores de carga en los semiconductores.

En un semiconductor se puede alterar profundamente la concentración de portadores de carga en el material sin introducir ninguna densidad de carga eléctrica importante. Esto se logra gracias a que pueden tener simultáneamente dos tipos de portadores de carga, huecos y electrones; si los huecos y los electrones en exceso se introducen en pares, se pueden crear grandes desviaciones de valores de equilibrio térmico de la concentración volumétrica de portadores sin que se forme ninguna densidad de carga neta. La formación de estas densidades de portadores en exceso del nivel de equilibrio va acompañada de una modulación notable de la conductividad volumétrica del material. Esta posibilidad es la que permite el uso de elementos semiconductores como dispositivos electrónicos como los que se mencionaron anteriormente.

Si se extraen huecos y electrones en pares, se pueden obtener concentraciones volumétricas de portadores inferiores a los valores de equilibrio, con la misma facilidad con que se crean concentraciones en exceso mediante la introducción o inyección de pares de portadores de carga.

Los portadores excedentes se pueden crear en los semiconductores iluminando el material con una frecuencia tal que la energía del fotón sea igual o sobrepase a la energía de la banda prohibida. En estas condiciones los fotones incidentes tienen la suficiente energía para romper los enlaces covalentes de la red de excitación.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1),$$

$$\nu \geq \frac{E_g}{h} \quad (2),$$

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \quad (3),$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (4).$$

Donde:

E = Energía del fotón

h = Cte. de Planck

c = Velocidad de la luz

ν = Frecuencia de la luz

λ = Longitud de onda

E_g = Energía de la brecha de banda.

Los electrones y los huecos en exceso que se crean en pares, contribuyen a la conductividad del cristal, que luego se incrementa bajo la iluminación, y es proporcional a la intensidad de luz.

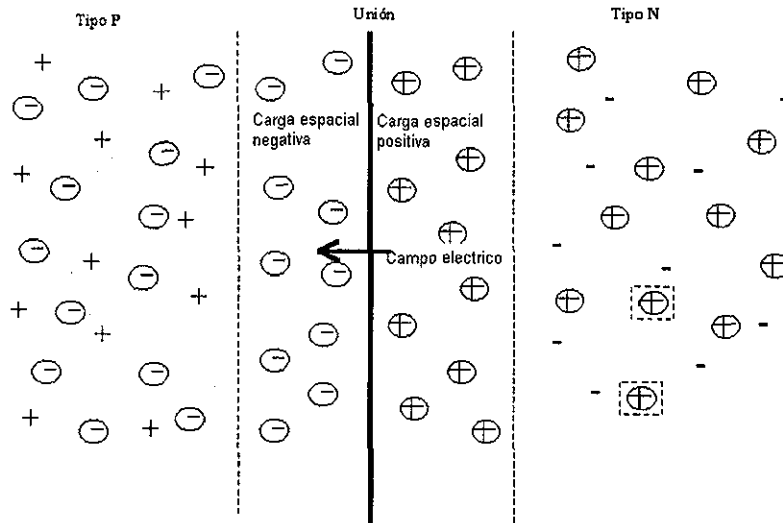
Este fenómeno se denomina fotoconductividad y es muy característico en todos los semiconductores.

La banda de energía prohibida se puede determinar con precisión en el espectro de absorción, midiendo la longitud de onda a la que se produce el borde de absorción.

Analizaremos ahora una unión P-N. Consideremos que colocamos un contacto entre dos semiconductores tipo N y tipo P; debido a los gradientes de concentración de portadores de carga (electrones-huecos), se establece un flujo de electrones del lado N al lado P y de huecos del lado P al lado N; estos portadores al pasar al lado opuesto son minoritarios y se pierden por recombinación, pero debido al movimiento que realizaron, del lado N quedan impurezas donadoras ionizadas como cargas fijas no balanceadas y como resultado aparece una carga neta positiva. Del lado P sucede exactamente lo mismo, solo que en este caso quedan impurezas aceptoras apareciendo una carga neta negativa. Ver figura 1.5.

Como resultado se genera un campo eléctrico interno, el cual produce una barrera de potencial en la unión que impidiera el subsecuente flujo de portadores mayoritarios. Los flujos mayoritarios que pasan a través de la unión se llaman flujo de recombinación y dependen de la barrera de potencial, mediante el factor de probabilidad de Boltzmann y

la temperatura. Se llama flujo de generación a los flujos de portadores minoritarios que atraviesan la unión y solo dependen de la temperatura. En estado de equilibrio termodinámico estos flujos son iguales y no existe un flujo neto de portadores de carga a través de la unión.



- ⊖ Iones fijos de impurezas receptoras - Electrones libres
- ⊕ Iones fijos de impurezas donadoras + Huecos libres

Figura 1.5. Diagrama que ilustra la formación de capas de carga espacial y el campo eléctrico interno mediante la difusión de portadores mayoritarios cerca de una unión hacia la región con un tipo de conductividad opuesta.

Al dispositivo electrónico que resulta de la unión P-N de dos semiconductores se le llama diodo rectificador de corriente [6], figura 1.6.



Figura 1.6. Símbolo para un diodo rectificador de corriente.

1.4 Efecto fotovoltaico.

Si a una unión P-N se le ilumina con un haz de luz ionizante, entonces en ambos lados de ella se tendrá una absorción y por lo tanto una generación de pares electrón-hueco. En el semiconductor tipo P, los electrones fotogenerados son minoritarios y algunos de ellos pueden pasar al lado N. En el semiconductor tipo N los huecos son minoritarios y pueden pasar al lado P. Como resultado se tiene la separación de cargas que genera un campo eléctrico, opuesto al de difusión, lo que provoca una disminución en la altura de la barrera de potencial y la migración de los portadores fotogenerados se moverán hacia los extremos de la unión bajo un gradiente de concentración, ver figura 1.5. Si en estas condiciones se conecta un voltímetro en los extremos de la unión se medirá cierto voltaje. A la aparición de este voltaje debido a la absorción de la radiación solar en la unión rectificadora se le llama efecto fotovoltaico [7]. Además, si en los extremos de la estructura se conecta una resistencia de carga, se tendrá la generación de una corriente eléctrica, y como efecto total tendremos la transformación de energía luminosa a energía eléctrica.

1.5 Celda fotovoltaica.

A la estructura básica en la cual se presenta este fenómeno se le llama celda fotovoltaica; ver figura 1.7, ésta cuenta con contactos en forma de enrejado, que tienen como finalidad, coleccionar y transformar los electrones hacia el circuito exterior.

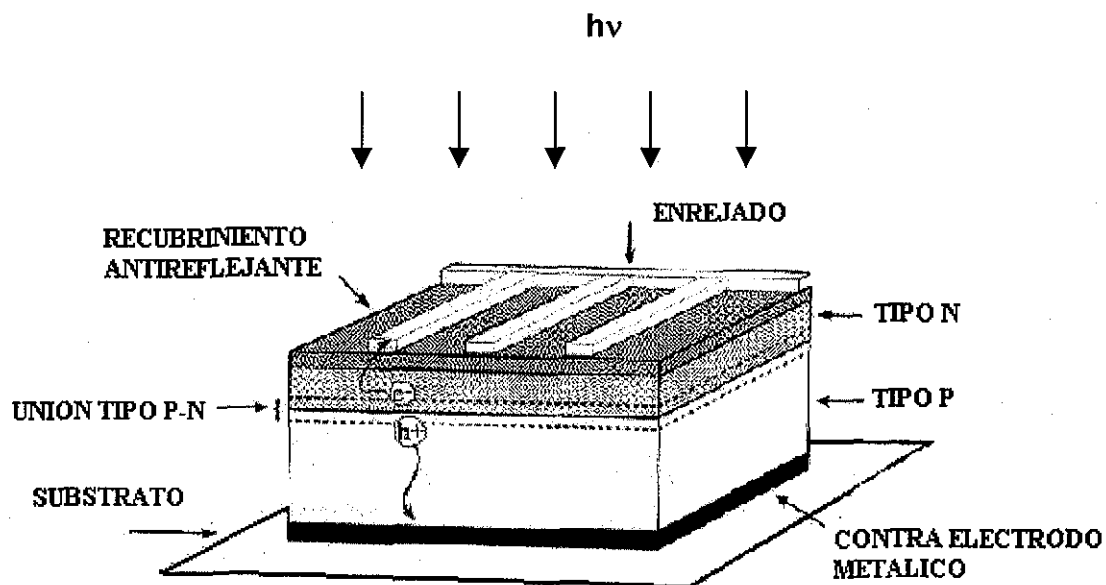


Figura 1.7. Unión de materiales tipo N y P formando una celda fotovoltaica.

Como la celda fotovoltaica es un generador de potencia eléctrica, podemos conectarla como fuente de voltaje y como fuente de corriente. Para representar físicamente a éstas fuentes, recordemos que una fuente de voltaje va conectada siempre una resistencia en serie (existiendo una caída de voltaje a través de la resistencia interna) y la fuente de corriente con una resistencia en paralelo (con una caída de corriente).

Las celdas solares convencionales fueron desarrolladas primeramente hace más de cuarenta años en los laboratorios Bell, y hoy en día son utilizadas como fuentes de alimentación en satélites, así también para proporcionar electricidad en regiones alejadas de la red eléctrica. Estas celdas solares usan una unión de estado sólido, que

separa a los portadores de carga de conducción dentro de una oblea delgada de silicio. Existen nuevas tecnologías las cuales utilizan películas delgadas de materiales semiconductores, tal como silicio policristalino, que se encuentran en desarrollo tanto comercial como residencial, permitiendo el suministro de energía a pueblos en vías de desarrollo; así también a aplicaciones de consumo general, como son relojes y calculadoras [8].

Alrededor de 600 millones de watts se producen cada año utilizando celdas solares en cada una de las aplicaciones mencionadas anteriormente. Sin embargo, la tecnología actual de celdas solares utilizadas en paneles solares no ha resultado lo suficientemente eficiente, confiable y económica como para que sea considerada como una forma alternativa de producción de energía, comparados con los energéticos convencionales basados en combustibles fósiles.

El semiconductor utilizado en una celda solar típica es el silicio monocristalino, el cual realiza dos procesos simultáneamente, absorber la luz y separar las cargas eléctricas fotogeneradas. Estas cargas (pares electrón-hueco) son formados cuando la luz es absorbida en el material y excita a los electrones del cristal a niveles más altos de energía [8]. Para evitar el proceso de recombinación de los portadores de carga (electrones-huecos), el semiconductor utilizado (Si) debe de ser de alta pureza y estar libre de defectos estructurales, lo que lo hace sumamente caro.

CAPÍTULO 2

2. CELDA SOLAR NANOCRISTALINA SENSIBILIZADA CON TINTES.

La historia de las celdas nanocristalinas comenzó a finales del siglo XIX, con la tecnología de la fotografía. Se descubrió entonces que ciertos pigmentos orgánicos moleculares podrían permitir que el cloruro de plata (halogenuros), presente en una película fotográfica, responda a las longitudes de onda en el rango visible del espectro electromagnético. El mecanismo para esta sensibilización en la fotografía moderna involucra una transferencia de energía a nivel electrónica, desde las moléculas orgánicas hasta las diminutas partículas del halogenuro de plata presente en la película [9-10].

La primera celda solar nanocristalina fue desarrollada en el Ecole Polytechnique Federale, Lausanne, Suiza [11], ver figura 2.1, el funcionamiento de esta celda es diferente al de la celda de silicio, dado que la absorción de luz y la separación de los portadores de carga, son dos procesos separados entre sí. La absorción de luz es llevada a cabo por una sola capa de tinte orgánico [12] que se encuentra químicamente unida a la película compuesta de partículas de TiO_2 , depositada sobre vidrio conductor transparente [13-15]. Las diminutas partículas de TiO_2 son nanocristales, con un tamaño de entre 10 y 50 nm.

Oxigeno

Número de niveles de energía : 2

Primer nivel : 2

Segundo nivel : 6

Titanio

Niveles de energía :4

Primer nivel : 2

Segundo nivel :8

Tercer nivel :10

Cuarto nivel : 2

[2-4]

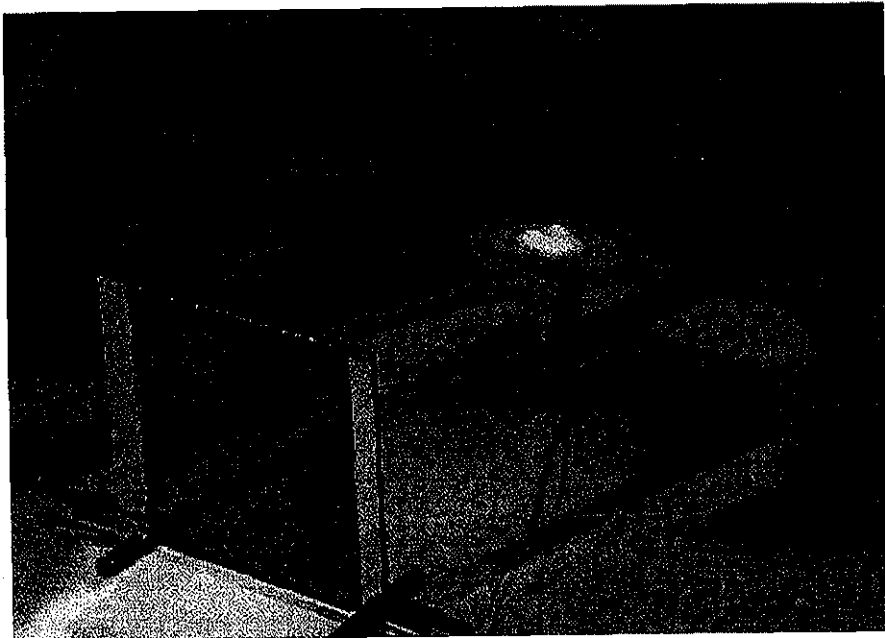


Figura 2.1. Fotografía de un celda solar nanocrystalina generando electricidad para mover un motor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1 Componentes de la celda.

Se ha utilizado el principio de la fotosíntesis para producir una nueva clase de celda solar que pueda superar cualquier reto al respecto [9-16]. La celda solar nanocrystalina sensibilizada con tintes es una estructura solar fotoelectroquímica que se asemeja a la fotosíntesis natural en dos aspectos:

1.- La celda solar usa un tinte orgánico tal como la clorofila que absorbe la luz y produce un flujo de electrones.

2.- Se usan múltiples capas para aumentar la absorción de luz; así como también la eficiencia de colección de los portadores de carga. Esta celda solar es una máquina molecular, es el primer dispositivo que va más allá de la microtecnología y que su operación esta dentro de lo que se conoce como nanotecnología. Ver figura 2.2.

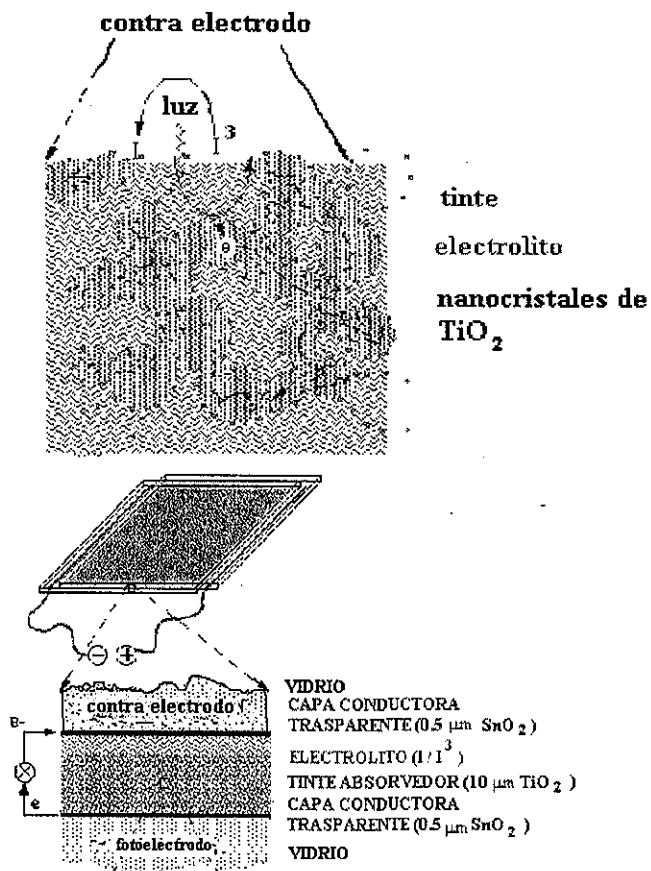


Figura 2.2 Componentes de una celda nanocrystalina sensibilizada con tinte.

Después de haber sido excitado por la luz, el tinte coloreado (usualmente un complejo organometálico), es capaz de transferir un electrón a la capa semiconductora de TiO_2 , a través de un proceso denominado inyección de electrones o sensibilización, que es un proceso muy similar al utilizado en fotografía. El campo eléctrico formado dentro de la capa porosa de TiO_2 , facilita el transporte y recolección de los electrones en el material conductor usado como sustrato. Las cargas positivas son transferidas desde el tinte hacia el mediador, este último es un material donador de electrones que se encuentra en el líquido con el cual se rellena la celda solar. Por otra parte, el mediador oxidante lleva las cargas positivas al lado opuesto de la celda, denominado contraelectrodo. Después de viajar a través de la carga eléctrica (por ejemplo un motor de c.d. o una lámpara) el electrón colectado en el TiO_2 de la celda, reacciona en el contraelectrodo, provocando que el mediador regrese a su estado original. De esta forma el circuito se cierra y la electricidad se produce. Ver figura 2.3.

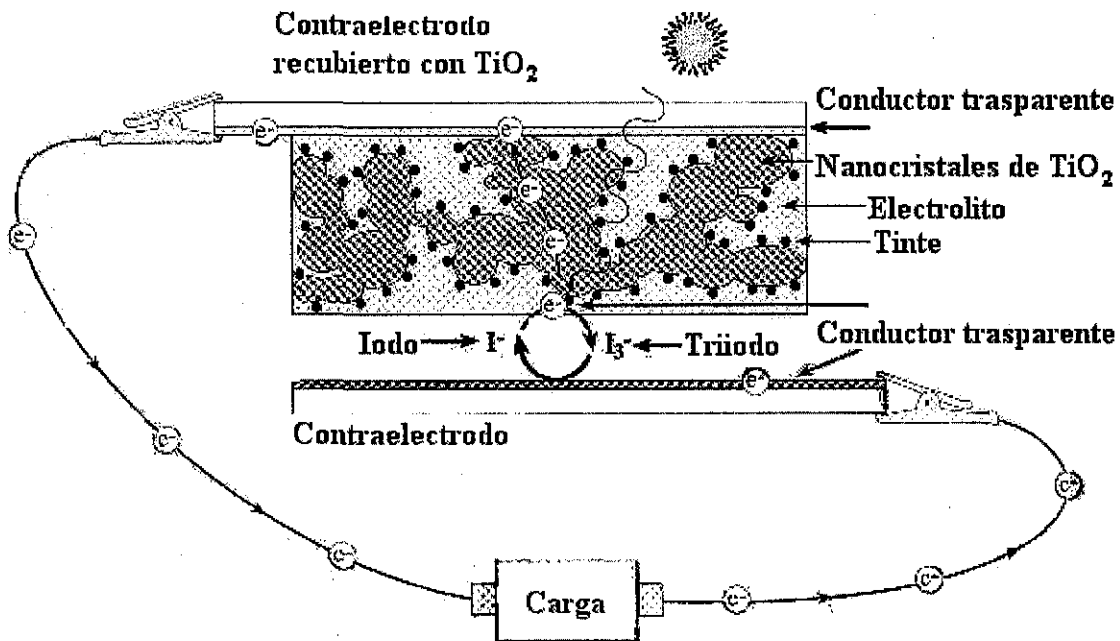


Figura 2.3 Principio de operación de una celda solar nanocrystalina sensibilizada con tinte.

La luz excita los electrones y estos pueden fluir desde el fotoelectrodo recubierto con TiO_2 a través de la celda solar nanocrystalina, hasta la carga y regresar por el contra electrodo. Debido a lo simple de su construcción, esta nueva celda ofrece la oportunidad de reducir los costos de producción de electricidad a partir del sol.

Las actividades de investigación y desarrollo tecnológico en el campo de celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con tintes se han enfocado en dos grandes áreas:

- 1.- Investigación de electrolitos y tintes adecuados.
- 2.- Desarrollo de contraelectodos y fotoelectrodos.

2.2 Electrolitos para celdas solares de TiO_2 sensibilizadas.

El mayor inconveniente de una celda solar sensibilizada con tintes, es la utilización de electrolitos líquidos que permitan el transporte de portadores positivos de carga desde las moléculas orgánicas (tintes) hasta el contraelectrodo. El electrolito es una fase líquida que consiste de un solvente orgánico tal como acetonitrilo y una reacción redox, $\text{I}^- / \text{I}_3^-$. Lo anterior, puede ser un problema al momento de implementar el encapsulado de un modulo fotovoltaico de este tipo. La operación de estas celdas solares a baja temperatura puede afectar la solubilidad de las sales, en tanto que la alta temperatura incrementa la volatilidad de los solventes orgánicos. Para solucionar estos problemas, la atención ha sido puesta en uso de algunos polímeros conductores iónicos [17-20], así también como los semiconductores tipo-p [21-24] como electrolitos.

El electrolito (Polipirrol) preparado bajo condiciones apropiadas, permite el transporte de huecos a través del [23]. El uso de Polipirrol preparado in-situ es un elemento importante para el transporte de carga en las interfaces. Trabajos previos, han probado que los tintes moleculares pueden adherirse fuertemente a la superficie de TiO_2 permitiendo una rápida inyección de electrones en un tiempo del orden de femtosegundos, provocando el tinte, lo que se conoce como sensibilización dentro de la

celda solar [24-25]. Este proceso también ocurre en la interfaz entre el tinte y la fase de transporte de huecos.

2.3 El tinte.

El tinte representa la llave elemental para la celda. Este puede ser capaz de:

- Absorber luz en todo lo ancho del espectro solar visible.
- Excitar el electrón e inyectarlo en la banda de conducción del semiconductor.
- Ofrece una gran estabilidad, esto permite realizar docenas (incluso cientos) de miles de ciclos de excitaciones, oxidaciones y reducciones que se llevan a cabo durante los 20 años de vida útil de la celda.

Los tintes más comúnmente utilizados como sensibilizadores, son los tintes sintéticos basados en rutenio (Ru) [26-31]; como también, tintes naturales que contienen antocianinas provenientes de las frutas y árboles [32-34], . Los tintes sintéticos más exitosamente usados son los que tienen 2,2' bipyridina-4, 4'-dicarboxilato como ligantes [35]. Los tintes naturales, derivados de las porfirinas y la clorofila [36-37], son más fáciles para unirse al TiO_2 que los pertenecientes al grupo de ácido acético y propiónico.

2.4 El contraelectrodo.

El contraelectrodo está compuesto por un vidrio cubierto por una capa de un material conductor. Una pequeña cantidad de platino ($5 \text{ a } 10 \mu\text{g} / \text{cm}^2$) es depositada en la superficie como catalizador. El nuevo procedimiento de platinización, desarrollado resulta al poseer en la superficie una notable actividad electrocatalítica.

Las celdas solares nanocristalinas, utilizan normalmente contraelectrodos basados en platino (Pt), depositado sobre SnO_2 ; sin embargo, este resulta muy costoso, por lo que se requiere la utilización de contraelectrodos más baratos. Como son los contraelectrodos basados en carbón depositados sobre SnO_2 .

2.5 Foelectrodos.

El fotoelectrodo utilizado en una celda solar sensibilizada con tinte, consiste de un semiconductor de brecha de banda amplia, con un área grande superficial, que es sensibilizado en el rango del espectro visible, por un tinte absorbido en su superficie. El TiO_2 comparado con otros fotoelectrodos tales como ZnO [28,38], SnO_2 [30, 38-40], WO_3 [16], BaTiO_3 , SrTiO_3 , zeolita, etc., ofrece algunas propiedades únicas que permiten que este sea el semiconductor preferido para utilizarse en las celdas solares sensibilizadas con tinte.

2.6 El TiO_2 .

El borde de banda de conducción del TiO_2 esta ligeramente abajo del nivel de energía de los estados excitados de muchos tintes, esta es una condición muy importante que permite una elevada eficiencia de inyección electrónica. Recientemente, se ha encontrado que el TiO_2 es un material estable cuando se utiliza como fotoelectrodo en celdas electroquímicas [41], aun en condiciones extremas de operación. El TiO_2 es un material barato, disponible ampliamente y resulta ser un compuesto no tóxico. Normalmente, este material se utiliza como pigmento blanco en pinturas y pastas de dientes.

El TiO_2 puede crecer en tres modificaciones cristalinas, nombradas rutilo, anatasa y brookita [42-49]. Mientras que rutilo es una fase termodinámicamente estable, anatasa se prefiere para su utilización en celdas solares sensibilizadas con tintes, debido a su brecha de banda ($E_g=3.2$ eV), comparada con $E_g=3.0$ eV para rutilo). anatasa es una fase de TiO_2 formada a bajas temperaturas de preparación, tales como electrólisis del TiCl_4 , TiOSO_4 , o bien de los alcoxidos de titanio [50-51].

De cualquier forma, el TiO_2 presenta una pobre cristalinidad, con un tamaño de partículas de aproximadamente 10 nm, teniendo como resultado poros muy pequeños, lo que limita la difusión de la fotocorriente a través del electrolito. El TiO_2 con un

tamaño promedio de sus partículas alrededor de 25 nm es preferido, y tales condiciones pueden ser obtenidas mediante hidrólisis a altas temperaturas del TiCl_4 , aunque rutilo sigue estando presente. La técnica de serigrafía y sinterizado ha demostrado ser un método atractivo, de bajo costo para preparar de forma económica fotoelectrodos de TiO_2 de área grande.

En resumen, las actividades sobre celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con tintes que deben atacarse en la actualidad, consisten en desarrollar fotoelectrodos de bajo costo y no corrosivos, contraelectrodos eficientes y económicos, desarrollo de tintes orgánicos naturales y sintéticos y desarrollo de adecuados electrolitos. Recientemente se han realizado diversos estudios sobre fotoelectrodos de TiO_2 sensibilizados con tintes sintéticos y naturales para celdas basadas en TiO_2 [26-28,52]. También se han desarrollado electrolitos sólidos [53] en la preparación de celdas solares de TiO_2 .

Los materiales empleados en la construcción de estos dispositivos se clasifican en cuatro categorías:

- a) Los materiales para la construcción de electrodos.
- b) Los materiales para la construcción de fotoelectrodos.
- c) Tintes orgánicos sintéticos (basados en Ru y tintes naturales derivados de la clorofila).
- d) Electrolitos líquidos (basados en I^-/I_3^-) y sólidos (basados en polímeros conductores y semiconductores tipo-P).

2.7 Preparación de las celdas.

Las técnicas de preparación de fotoelectrodos tales como la serigrafía, la impresión y el proceso electroquímico, son mecanismos muy económicos, capaces de permitir la elaboración de celdas solares de nanopartículas a un bajo costo, comparado con la tecnología utilizada en la realización de las celdas solares convencionales basadas en silicio monocristalino [14]. Estos procesos de preparación ya han sido probados, con los que hemos obtenido materiales semiconductores precursores de celdas solares, fotodetectores y diversos fotoelectrodos semiconductores para su utilización en celdas fotoelectroquímicas [54-55].

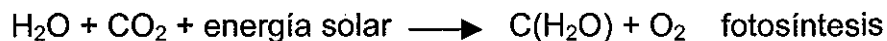
Las celdas solares de nanopartículas se componen básicamente de tres partes: terminales de contacto (fotoelectrodo y contraelectrodo), tintes sensibilizantes (sintéticos y naturales) y electrolito (líquido y sólido). Los materiales utilizados en cada una de las partes de estas celdas solares son económicos y fáciles de conseguir. Los fotoelectrodos y contraelectrodos utilizados en las celdas solares de nanopartículas, son factibles de desarrollarse empleando serigrafía o impresión. El electrolito sólido puede obtenerse mediante electropolimerización electroquímica, controlando con este proceso la conductividad del material. El tinte sintético es posible obtenerlo por simple sedimentación, en tanto que los demás elementos que integran cada una de las partes de las celdas solares se encuentran de forma comercial y únicamente se requiere estudiarlos para encontrar las condiciones óptimas de utilización.

En la celda solar nanocrystalina el semiconductor es el TiO_2 .

En la celda de TiO_2 el mediador reductor es el yoduro I^- , el mediador oxidante es el triyoduro I_3^- ó diyoduro I_2 .

El dióxido de estaño SnO_2 , es una capa conductiva sobre un vidrio transparente.

Fotosíntesis es el proceso por el cual las plantas transforman la energía luminosa y el CO₂ por síntesis orgánica produciendo cambio en las reacciones de las membranas en la celda de la planta, provocando la liberación de oxígeno.



La inyección del electrón es el proceso donde se transfiere el electrón y ocurre entre el sintetizador (absorbedor de luz) y el semiconductor, cuando el sintetizador es expuesto a la luz.

La celda fotoelectroquímica es un dispositivo mediante el cual se induce la reacción de los electrones desde una sustancia a otra. ver figura 2.4

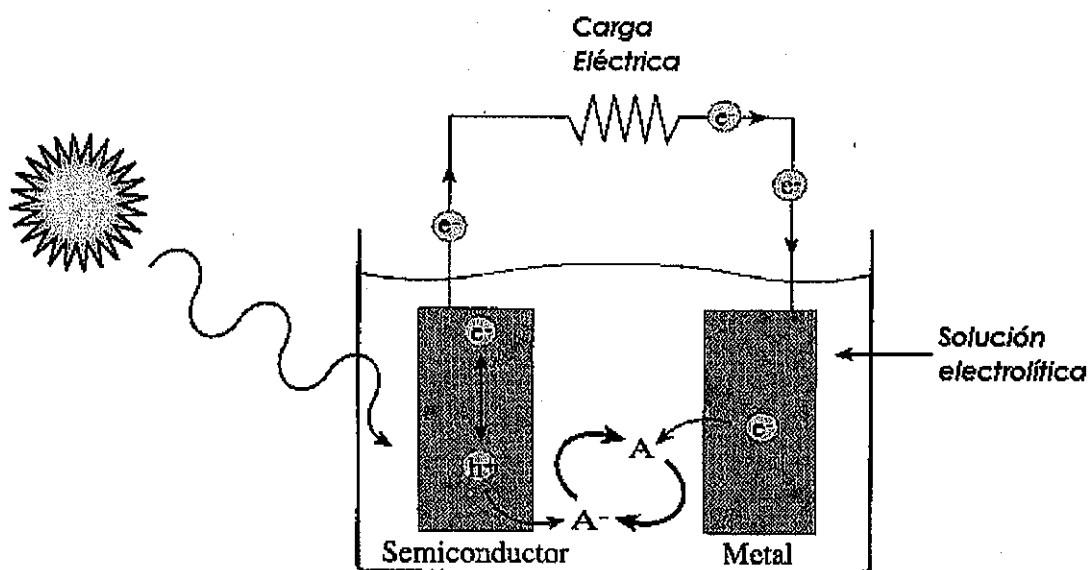


Figura 2.4. Celda Fotoelectroquímica.

En el ejemplo el movimiento de los electrones a través de la carga frontal iluminada (electrodo) al contra electrodo. El mediador llamado electrolito completa este circuito. Las partículas de TiO_2 son nanométricas y se distribuyen uniformemente sobre un vidrio transparente que tiene en su superficie una capa delgada de SiO_2 (con un espesor del orden de micras).

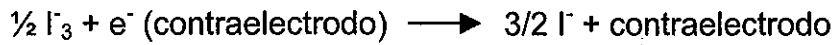
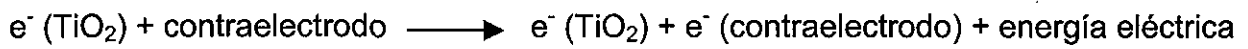
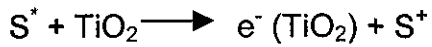
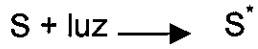
En las celdas fotoelectroquímicas el mediador es la molécula que mantiene protegida las cargas eléctricas de otras sustancias que pueden oxidar o reducir. Este es un electrón donador o aceptor que se presenta en el electrolito. Las cargas eléctricas no pueden moverse fácilmente dentro del material orgánico, esto debido a las capas delgadas activas por las cargas inyectadas. Las películas delgadas por lo tanto no pueden conducir cargas tan fácilmente. Esto quiere decir que una sola capa delgada o usando el tinte únicamente (esto para absorber la luz) garantice que la celda solar sea muy efectiva. Conectándose las partículas en las membranas porosas (en la película) puede absorber hasta un 90% de luz visible.

Desde las capas delgadas de tinte, casi todos los electrones excitados producidos por la absorción de luz pueden rápidamente transferirse en el TiO_2 .

La sensibilización del TiO_2 con tintes orgánicos se localiza en el ancho de longitud de onda, dada por el color del tinte donde se absorbe la luz. El TiO_2 tiene el mismo papel que los granos de plata en la fotografía excepto que en la celda solar los electrones inyectados pueden producir electricidad instantánea en el lugar de formar una imagen. Esto es porque las películas fotográficas no contienen un mediador o camino de conducción de electrones.

En las celdas solares los electrones perdidos por el tinte por medio de absorción de luz, son reemplazados rápidamente por el mediador que es el Ion de yodo en la solución electrolítica. El mediador oxidante forma di-yodo I_2 o tri-yodo I_3 en el retorno se obtiene un electrón en el recubrimiento de la catálisis después en el contraelectrodo el electrón

fluye a través del electrolito cargado en las moléculas del tinte. La secuencia de la reacción en la celda solar nanocristalina sensibilizada con tintes es:



Donde:

S es la molécula del tinte,

S^* es el tinte excitado,

S^+ es el tinte oxidado,

e^- es el electrón.

2.8 Principio de funcionamiento.

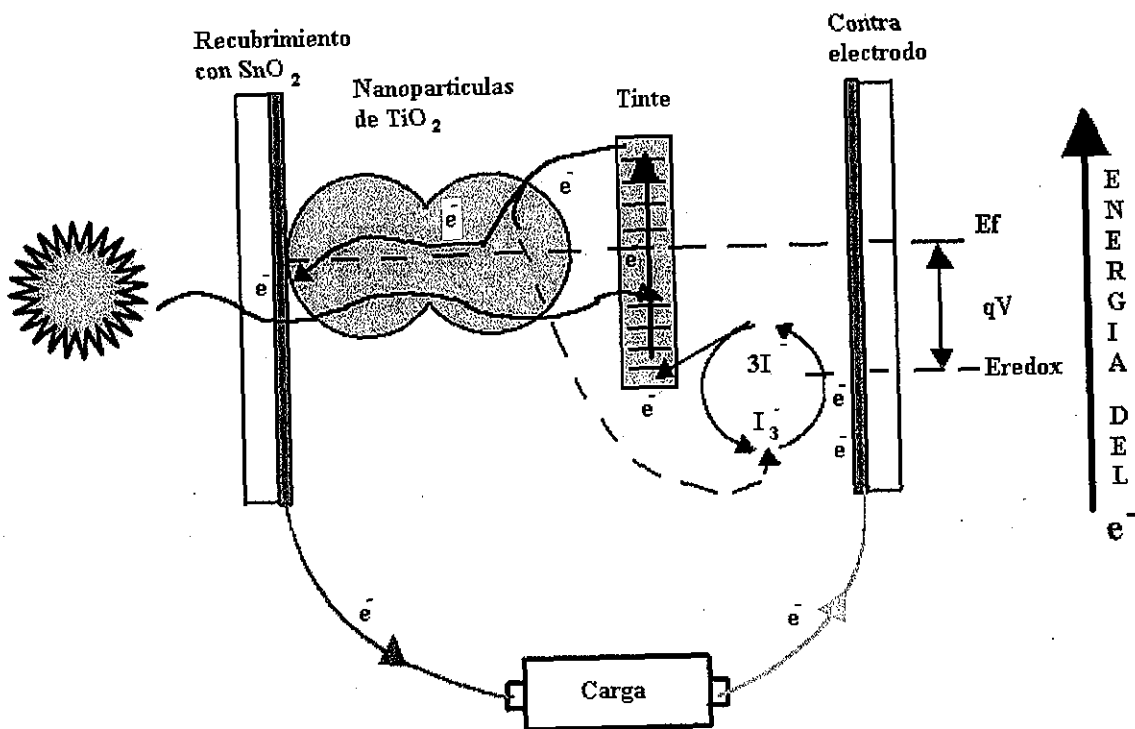


Figura 2.5. Principio de funcionamiento de la celda solar nanocrystalina de TiO_2 sensibilizada con tinte.

La luz bombea los electrones a niveles altos (energía libre) donde ellos realizan el trabajo del flujo a través de la carga. El di-iodo I_2 / tri-iodo I_3^- (mediador) forman ciclos regenerativos de los electrones donadores en el tinte y los aceptores de cargas negativas desde el contraelectrodo. Las líneas punteadas representan un camino buscado por los electrones que pueden transferir directamente desde el TiO_2 a I_3^- , creando un corto circuito en la sin pasar a través de la carga. La catálisis en el contraelectrodo ayuda a la rápida reacción en la última ecuación. Ver figura 2.5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La catálisis se produce alrededor del contraelectrodo, I^- y I_3^- . La interconexión de las partículas de TiO_2 sirve a los electrones aceptadores, yoduro y al tinte para que funcione como una bomba fotoquímica para excitar los electrones y elevar los niveles de energía utilizando la energía de la luz absorbida. A diferencia de la fotosíntesis, la oxidación y el proceso de reducción en la celda solar sensibilizada con tinte, produce electricidad en un circuito eléctrico externo. El voltaje producido por la celda nanocrystalina es obtenido por la diferencia entre los niveles de energía del TiO_2 (E_f) y el mediador (E_{redox}) y depende en parte del tinte, el mediador y el electrolito.

El mediador oxidante conduce la carga positiva desde el tinte al lado opuesto de la celda que es llamado contraelectrodo. Después de viajar a través de la carga eléctrica (por ejemplo un motor o un foco) el electrón colectado en el lado del TiO_2 de la celda, reacciona con el contraelectrodo y el mediador para retornar a su forma de reducción original. Se cierra el circuito y se produce electricidad.

El sensibilizador (S) está limitado como un monomolécula que cubre la superficie del óxido semiconductor, como TiO_2 , ZnO , SnO_2 . Absorbe los rayos solares incidentes, y de este modo excita a S^* . Se inyecta un electrón en la banda de conducción del óxido. Los electrones de la banda de conducción cruzan la película y se dirige al colector de carga en donde la electricidad se produce. Los electrones regresan por medio de la celda a través del contraelectrodo. Entre este contraelectrodo y el electrolito se encuentra oxidada la pareja de di-yodo y tri-yodo. Los electrones reducen el tri-yodo en di-yodo (iones) que se difunden hacia el contraelectrodo en la superficie de la celda nanocrystalina donde ellos regeneran el sensibilizador a través de la transferencia del electrón desde del contraelectrodo, donde simultáneamente el yodo es regresado a di-yodo o tri-yodo. El ciclo catalítico redox convierte la luz en electricidad así de este modo el circuito se cierra [56].

CAPÍTULO 3

3. ANALISIS DE LAS PROPIEDADES DE TiO_2 COMO SEMICONDUCTOR PARA SU APLICACIÓN EN CELDA SOLAR.

3.1 El TiO_2 y sus características.

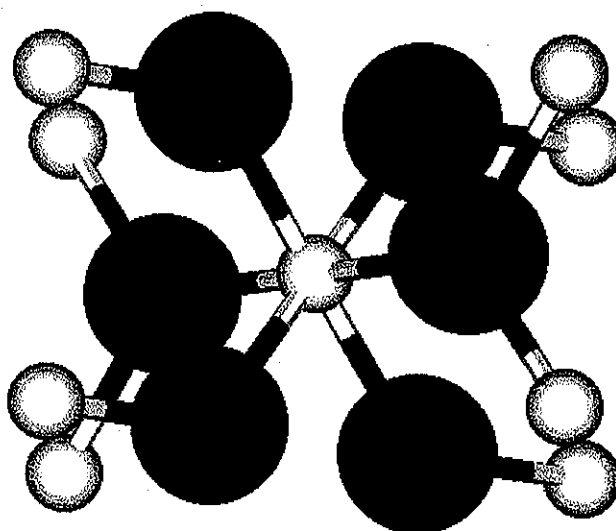


Figura 3.1 Estructura del Dióxido de Titanio (tetragonal) [57]

Propiedades físicas.

Fórmula Química— TiO_2

Color—el Amarillo claro

Peso Molecular - 79.9 uma

Estructura Cristalina - Tetragonal

Punto de fusión - 1830-1850 °C

Punto de ebullición - 2500-3000 °C

Solubilidad en agua - Ninguna

Magnetismo—Ninguno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estructuras atómicas

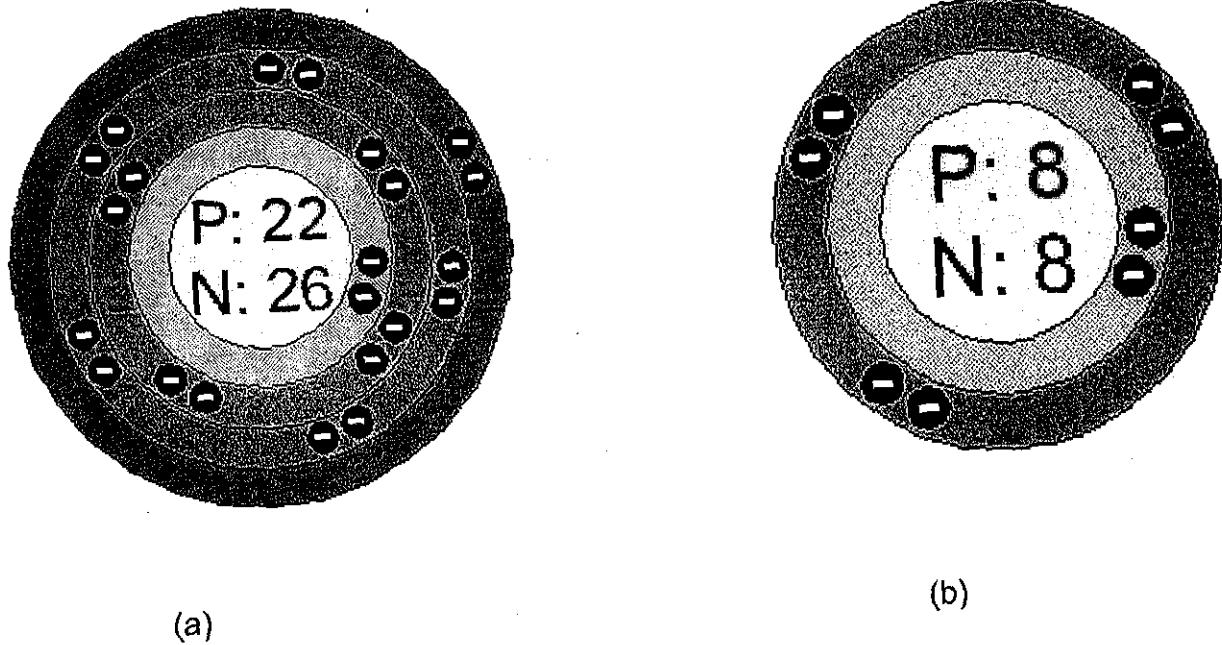


Figura 3.2 Estructuras atómicas (a) Titanio, (b) Oxígeno. [2]

¿Cómo se Descubrió?

William Gregor, examinaba arena del río local Helford, usando un imán para extraer (un material negro), quitó el sobrante con un tratamiento de ácido clorhídrico, el residuo se disolvió con dificultad en el ácido clorhídrico, era el óxido impuro de un nuevo elemento; Titanio [58]. Gregor continuó para descubrir las reacciones que formarían la base para la producción de todo el Titanio.

3.2 ¿Que es el Dióxido del Titanio?.

El dióxido del titanio es el pigmento blanco más usado en el mundo, pero lo que es importante son sus propiedades que dan su aplicación incomparable en forma de polvo blanco. En primer lugar, sólo el diamante tienen un el índice refractivo más alto que el dióxido del titanio. Sólo el Óxido del Magnesio es más blanco que el dióxido del titanio. Sin embargo, el índice refractivo de este material es más bajo. Esto significa que necesitaríamos mucho más Óxido del Magnesio en una pintura para lograr la opacidad. Para los propósitos prácticos, el dióxido del titanio se prefiere.

La naturaleza nos proporciona el dióxido del titanio en una forma que es utilizable por nosotros. También se obtiene en una de las más puras formas, rutilo (la arena playera). El mapa muestra los depósitos más importantes en el mundo para este material crudo básico. Éstos incluyen Rutilo (la arena playera).

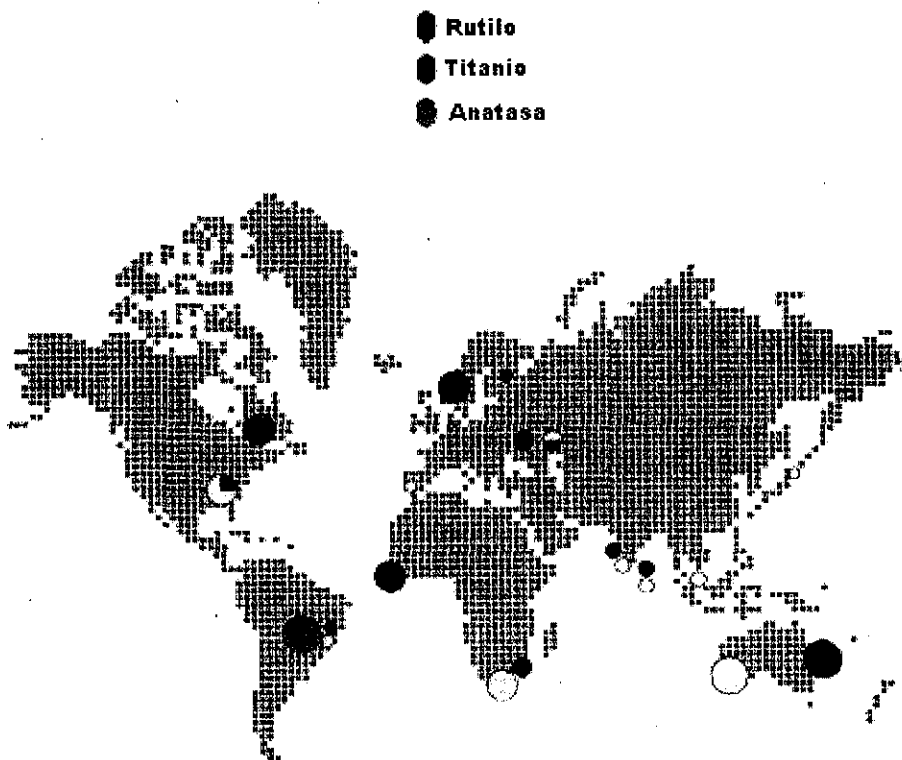


Figura 3.3 Fuentes de producción del TiO_2 en algunas de sus modificaciones cristalinas [58].

El dióxido de titanio es un sólido. Empieza a fundir arriba de los 1800 grados Celsius. Es polimorfo. Es decir, existe en tres modificaciones o estructuras de cristal, rutilo, anatasa o brookita. Sólo la anatasa y las modificaciones del rutilo son comerciales. Un diagrama y descripción de estas modificaciones de cristal se ilustran en la figura 3.4 y 3.5.

3.3 Cristales de anatasa y rutilo.

anatasa cristal.

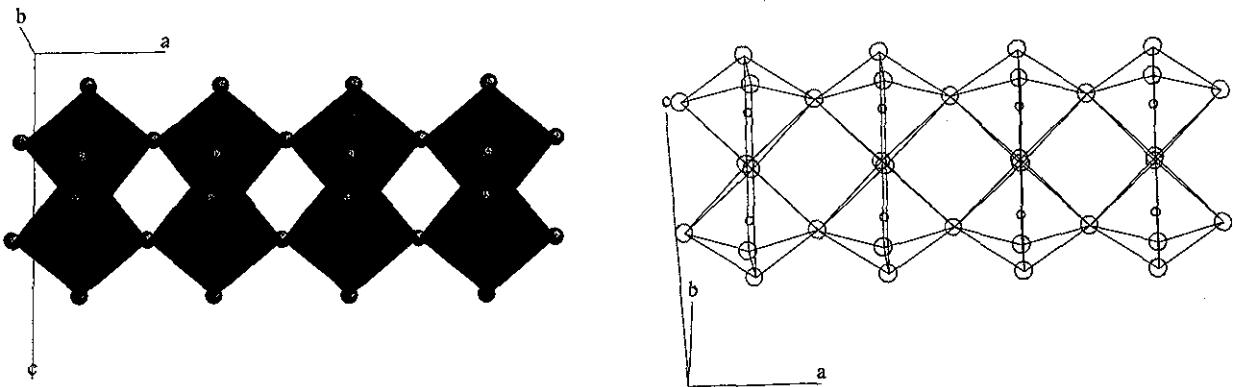


Figura 3.4 Estructura cristalina de Anatasa.

rutilo cristal.

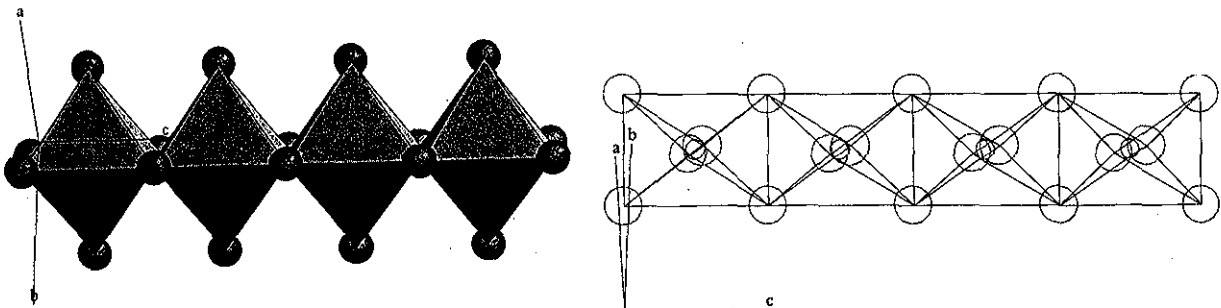


Figura 3.5 Estructura cristalina de Rutilo.

Rutilo tiene una densidad de 4.2 g / cm^3 , mientras el anatasa tiene una densidad de 3.9 g/cm^3 . Esta diferencia se explica por la diferente estructura en su cristal. La modificación del rutilo se condensa más compacta que el cristal de la anatasa.

El Dióxido del Titanio debe tener un tamaño de partícula ideal, para que uno pueda comprender sus propiedades especiales. Normalmente, el tamaño de la partícula es un medio de la longitud de onda de luz visible es aproximadamente 0.3 micras.

- El Titanio puro es un metal blanco.
- Tiene una densidad baja, y tiene una resistencia a la corrosión excelente.
- Sólo es dúctil cuando está libre de oxígeno y maleable cuando es calentado.
- El titanio es resistente para diluirse en el ácido sulfúrico y clorhídrico.

El Dióxido Puro de Titanio tiene un índice de refracción alto. Aparte de sus propiedades excelentes de pigmentar, el dióxido de titanio, puede tener propiedades dieléctricas en el ultravioleta, la absorción y la estabilidad alta le permiten ser usado en las aplicaciones de especialidad, como el electrocerámicas y vidrio. Ver figura 3.6.

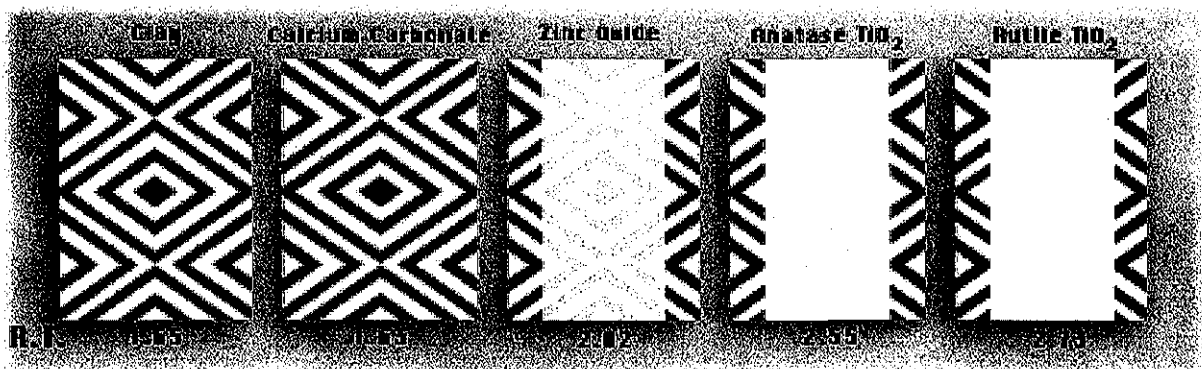


Figura 3.6. Una demostración práctica del efecto de índice refractivo en la opacidad. El Dióxido del titanio (Rutilo) es mejor para usarse en el sustrato.

3.4 Los usos del dióxido de titanio.

La función más importante de dióxido del titanio es como un pigmento para proporcionar el brillo, la blancura, a productos como las pinturas, plásticos, papel, tintes, y los cosméticos y otras muchas aplicaciones variadas. Debido a su índice refractivo alto, durabilidad, dispersión, naturaleza químicamente inerte y no toxico, se usa ampliamente para las capas de esmaltes, las pinturas, las lacas, los tintes, los blanqueadores, cerámicas, capas glaseadas para las páginas de las revistas y el color blanco de tenedores plásticos. También se usa en vidrio (debido a su estabilidad alta y propiedad para absorber la luz ultravioleta). Es un reflector excelente. Se usa como un bloqueador solar en el las playas, porque refleja y esparce la luz, no irrita la piel, y es resistente al agua.

Cuando el Dióxido del Titanio se bombardea con los rayos Ultravioletas, se vuelve una superficie estéril en un periodo largo de tiempo después, matará cualquier germen que entra en el contacto con él. Esto es útil en los productos como los guantes de látex. [58]

3.5 El procedimiento experimental.

La metalización del substrato en forma de películas delgadas, juega un papel importante en la realización de las celdas solares. Las partículas pueden observarse por la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM) esta técnicas tiene un límite de resolución pero está alcanzando ahora el nivel atómico. La resolución espacial es del orden de unos nanometros esto es suficiente, para observar la distribución de tamaño de partícula y morfología, esto puede obtenerse usando el microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM). Además, es posible obtener la información de la cristalografía en el HRSEM, la difracción de electrón retrodispersado.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN.

4.1 Preparación de películas semiconductoras de TiO₂.

Las películas de óxido con mesoporos, son comúnmente producidas vía sol-gel por el proceso de pasos hidrotérmicos. El proceso de precipitación se muestra en la figura 4.1. El proceso de precipitación controlado por hidrólisis para el Ti, usualmente un alcoxido tal como el Ti-isopropoxido. Para controlar su crecimiento de las partículas primarias se deja a una temperatura del orden de 200 °C a 250 °C por 12 horas y mejorar su cristalinidad. Durante la hidrotermia crecen pequeñas partículas disolviéndose y fundiéndose a todo lo largo, este proceso es conocido como "maduración Ostwald". Después de remover el solvente esta listo para depositar en el substrato. La resistividad del vidrio es del orden de 8 a 10 Ohm/cm². La pasta es depositada por medio del método de serigrafía y secada con aire caliente para su sinterizado. El espesor de la película es del orden de 5 a 10 μm y la masa de la película es del orden de 1 a 2 mg/cm². El contacto eléctrico entre las partículas es producido por un breve sinterizado cerca de los 500 °C. La estructura mesoporosa se forma con una muy alta efectividad en la superficie. El TiO₂ está listo en presencia del tetramethylammonium hydroxide a una temperatura del orden de 190 °C a 230 °C.

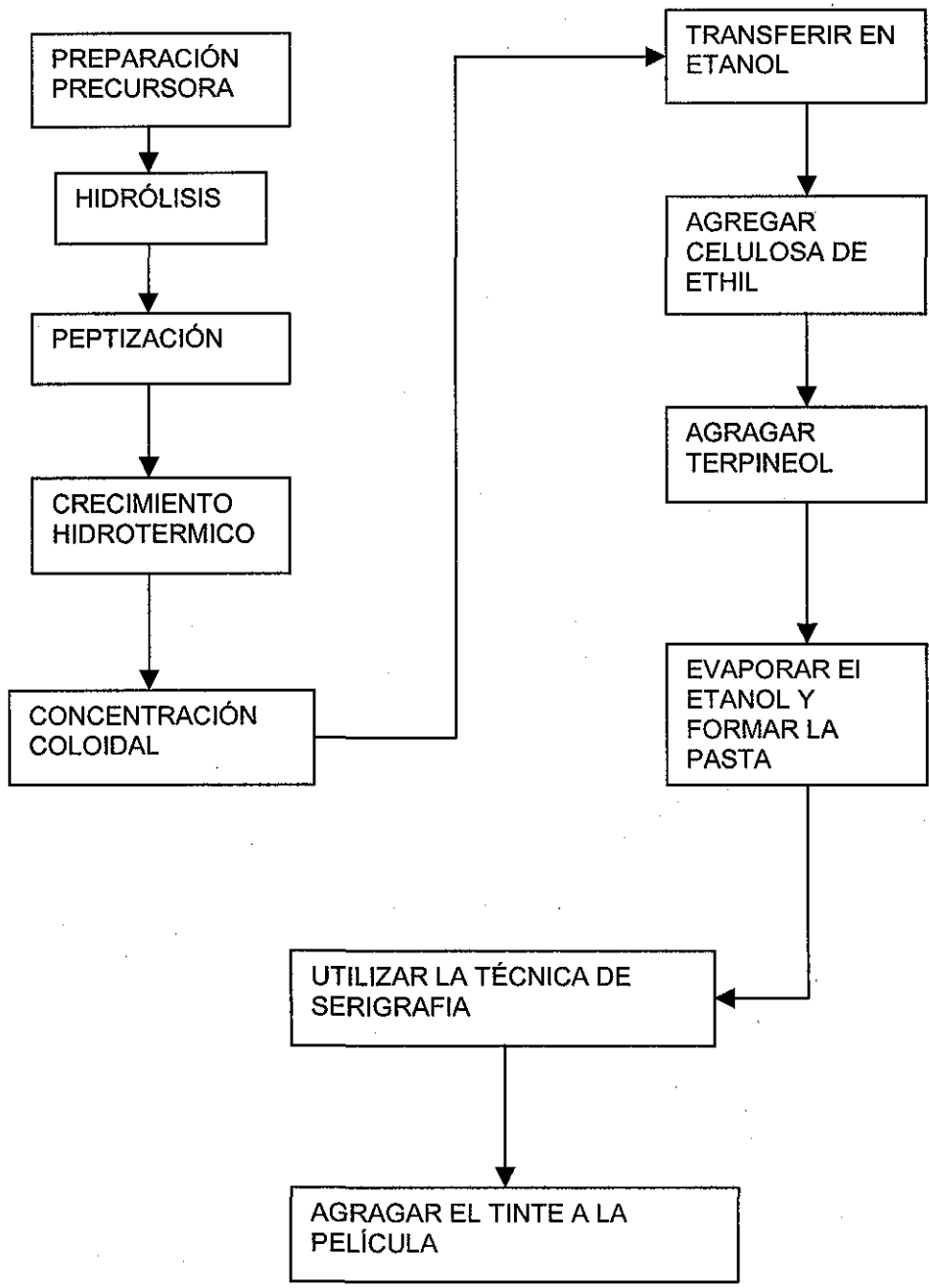


Figura 4.1. Muestra los pasos para la preparación de películas nanocristalinas de TiO_2 . La película de TiO_2 es secada calentando el vidrio y formándose poros sobre el área superficial de la película de TiO_2 , a través de un microscopio podemos observar una esponja delgada o membrana sobre el SiO_2 .

La película de TiO_2 es bañada en una solución de tinte tal como un organometálico complejo o derivado de la clorofila verde.

Puede utilizarse otros tintes naturales, pero tiene que poseer el grupo químico que pueda sujetarse o retenerse en el TiO_2 (absorbedor), y también debe tener los niveles de energía en posiciones apropiadas para la inyección del electrón y la sensibilización.

Una simple capa de moléculas de tinte absorbedor, a cada partícula de TiO_2 actuara con el absorbedor al contacto con la luz.

Para completar el dispositivo, se pone una gota de electrolito (iodo) en la película filtrándose en los poros de la película. El contraelectrodo o vidrio conductor que es cubierto con una película catalítica de platino Pt o carbón, esta se coloca en la parte superior formando un sándwich, que es iluminado a través del TiO_2 .

4.2 Elaboración del fotoelectrodo de TiO_2 sensibilizados con tintes.

Sobre un vidrio con una capa delgada de dióxido de estaño (SnO_2), para que pueda conducir, se coloca una capa de TiO_2 , utilizando la técnica de serigrafía, ver figura 4.2, se ponen varias capas uniformes en toda la superficie del vidrio, posteriormente se secan con un flujo de aire caliente para que se adhiera y a continuación se calcina a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$, ver figura 4.3, a continuación se sumerge en el tinte por un tiempo de 60 minutos y se seca con un flujo de aire, a una temperatura del orden de $100\text{ }^\circ\text{C}$, dando origen al fotoelectrodo terminado, ver figura 4.4.

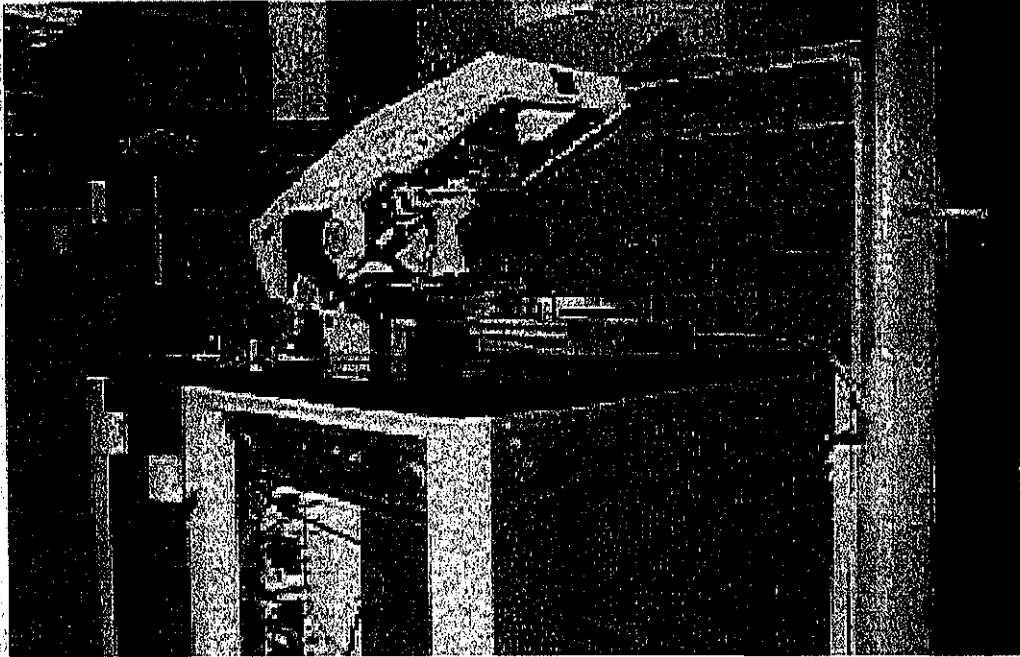


Figura 4.2. Sistema de serigrafía para la elaboración de los fotodiodos de TiO_2 .

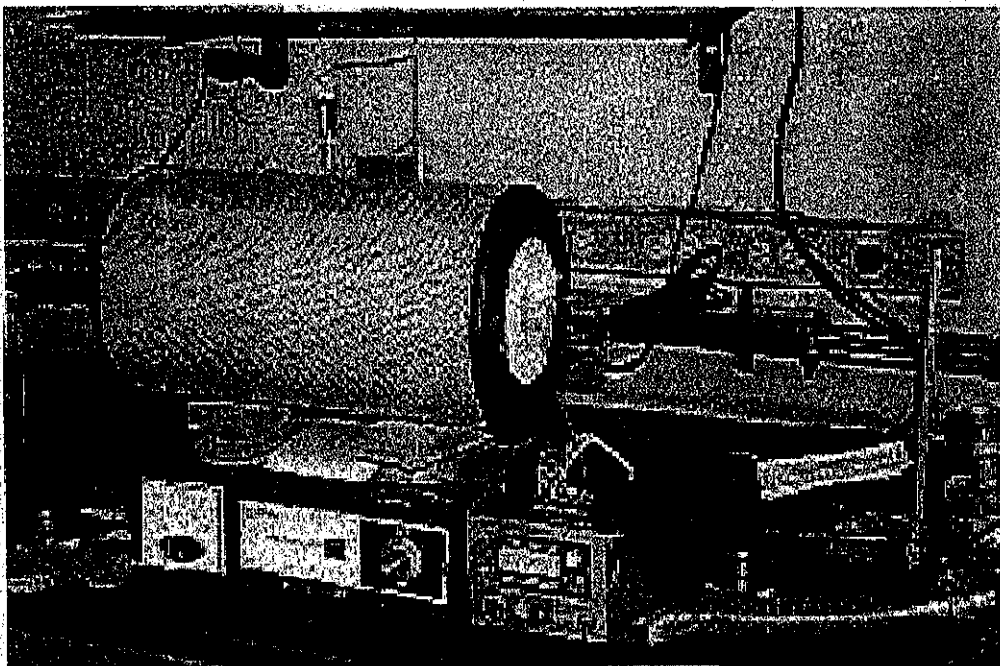


Figura 4.3 Sistema para la calcinación de los fotodiodos de TiO_2 .

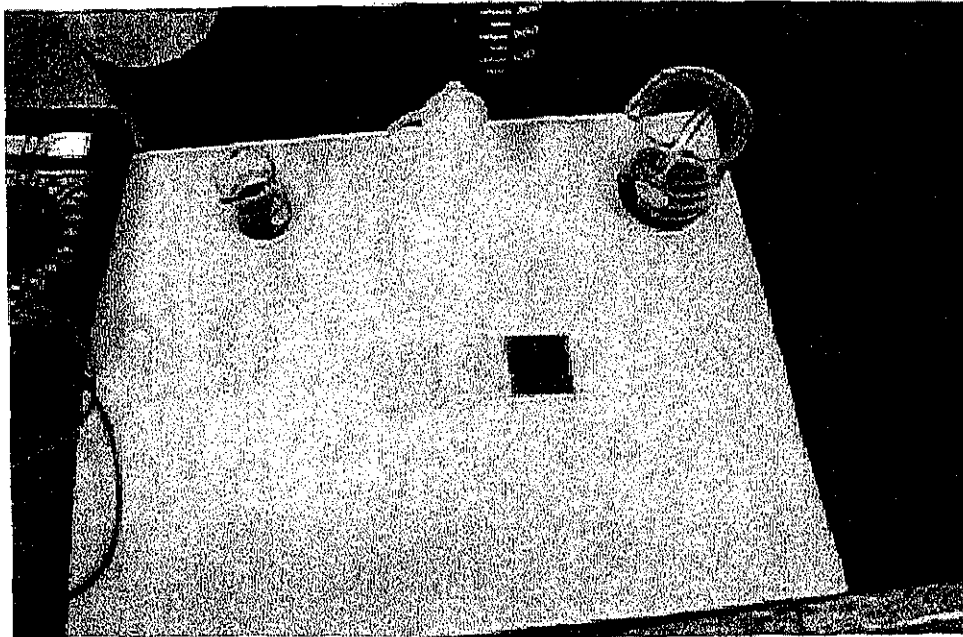


Figura 4.4. Muestra un substrato con SnO_2 , posteriormente sobre el SnO_2 se agraga el TiO_2 y finalmente se sensibiliza con tinte.

4.3 Contraelectrodos.

Los contraelectrodos de vidrio conductor con una capa de Pt como catalizador, estos se prepararon de un compuesto de platino por el método de inmersión química en seguido de tratamiento térmico, como se muestra en la figura 4.3.

Los contraelectrodos de vidrio conductor con una capa de carbonilos de metales de transición, tales como el Mo, Ru y W. Se prepararon igual que la anterior solo que en lugar de platino se utilizarán los compuestos carbonílicos.

4.4 Caracterización física y química.

Es muy importante saber qué tipo de análisis deben realizarse a los materiales obtenidos y el porqué de dicho análisis. En la figura 4.5 se muestra un esquema de las diferentes técnicas de caracterización existentes para el análisis de materiales sólidos.

Como puede observarse están divididas en tres principales grupos que sirven para analizar propiedades como composición química, propiedades estructurales y propiedades morfológicas superficiales. Por otro lado, aunque en este esquema no se consideran las propiedades eléctricas y electrónicas de los materiales ello no implica que desarrollen un papel menos importante.

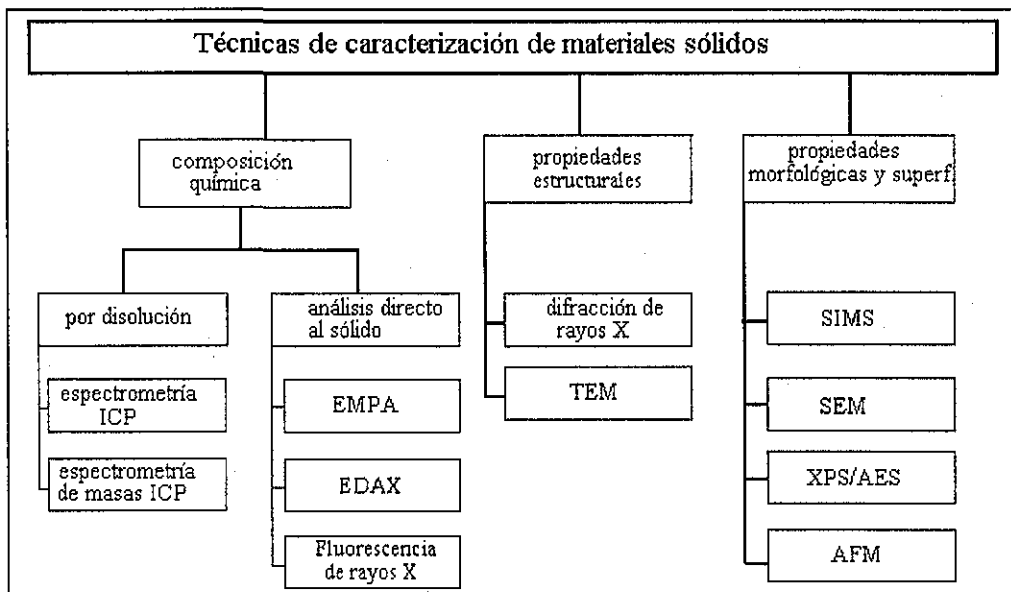


Figura 4.5 Técnicas de caracterización de materiales.

Composición química.

La composición química elemental de materiales, como se muestra en la figura 4.5, puede realizarse de dos formas por disolución y por análisis directo al sólido.

Microprueba electrónica (EMPA). Esta es una técnica que permite realizar análisis de composición química elemental, ya que la superficie es analizada con un fino haz de electrones de alta energía que causa la excitación de electrones desde orbitales más bajos, creando huecos. Estos huecos son llenados con electrones desde orbitales más altos, liberando energía en forma de rayos X. Debido a que la energía de orbitales está bien definida, los rayos X emitidos tienen precisamente energías bien definidas y longitudes de onda características de los elementos analizados.

Un hueco puede ser llenado desde varios posibles orbitales, cada uno con una energía diferente. Esto resulta en familias de rayos X característicos del elemento la familia K_{α} , la familia L_{α} , etc. Los rayos X entran a un detector y son analizados de acuerdo a la energía de los rayos mediante espectrometría de energías dispersas (EDAX) y espectroscopia (fluorescencia de rayos x). La cantidad de fluorescencia de rayos X depende fuertemente de la muestra y para realizar un análisis cuantitativo es necesario realizar una calibración con estándares similares a la matriz de la muestra.

4.5 Propiedades morfológicas y estructurales.

En este tipo de análisis se emplea un haz de electrones como fuente para bombardear la superficie bajo investigación. A través de su interacción con la materia, el haz de electrones produce una gran variedad de señales, las cuales pueden utilizarse para producir imágenes y con la ayuda de otros accesorios analíticos adicionales, podrán ser utilizadas para estudiar la morfología, la cristalinidad y las propiedades estructurales de los materiales mismas que posteriormente, podrán correlacionarse con las propiedades químicas, eléctricas, ópticas y luminiscentes de los materiales. Entre las técnicas utilizadas podemos mencionar las siguientes: SEM (Microscopia Electrónica de Barrido) y XRD (Difracción de rayos X).

Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Por su versatilidad y el amplio intervalo de información que puede proporcionar, el microscopio de barrido electrónico es la herramienta preferida para iniciar un análisis microscópico. Con el SEM, un haz de electrones de alta energía barre la superficie de un material. El haz de electrones interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, fotones, etc. Cada uno puede utilizarse para caracterizar el material con respecto a propiedades específicas. Las señales se usan para modular la brillantez sobre una pantalla, proporcionando así un mapa de alta resolución de las propiedades del material seleccionadas.

En este trabajo, las imágenes de la microestructura de las películas se obtuvieron mediante SEM, el cual utiliza una fuente de energía de 20 kV, un detector de electrones secundarios, una corriente de 500 pA y una distancia de trabajo entre la fuente y la muestra de 20 nm. Estas imágenes son útiles para estudiar la morfología superficial y la estimación del tamaño de granos. De igual manera, se obtuvieron imágenes para medir la composición química de las muestras utilizando un detector de electrones retrodispersados, las condiciones de operación del equipo son exactamente las mismas que para el caso anterior.

Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es una técnica versátil y no destructiva utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en materiales sólidos y polvos, además también se utiliza para analizar los parámetros estructurales tales como estructura cristalina, defectos de red, estructura de granos, estructura de fase y estructura de la interfaz [59].

Estructura cristalina.

La identificación de fase se realiza mediante la posición de los picos en el difractograma. La intensidad relativa de los picos en un patrón de difracción también da información sobre la orientación preferencial. La ausencia de patrones bien definidos indican estructura amorfa o nanocristalina.

Defectos de red.

La deformación de los materiales y los fenómenos de difusión en estado sólido están gobernados por defectos de red. Los cuales incluyen vacancias, dislocaciones y defectos planos tales como fronteras de grano, etc. En películas delgadas, los defectos de red pueden producirse de la incorporación de especies extrañas, en el caso del electrodepósito de los aditivos del electrolito. El análisis se realiza por microscopía

electrónica de transmisión (TEM) pero desafortunadamente, la preparación de la muestra requiere de considerables esfuerzos y es relativamente delicada.

Estructura de granos.

Las películas preparadas por electrodeposición son normalmente policristalinas. La estructura de granos describe el tamaño, la forma y arreglo de los cristales individuales. La técnica más común para investigar la estructura de los granos es la microscopía electrónica de barrido. En películas delgadas compactas el crecimiento de los granos frecuentemente es columnar. Dicha formación resulta del crecimiento preferencial en determinadas direcciones cristalinas lo cual se observa en la diferencia de intensidades del patrón de difracción de rayos X. La estructura de granos puede ser columnar, dendrítica, fibrosa y nodular, a estas últimas se les suele llamar del tipo coliflor por su apariencia [59].

Estructura porosa.

Los electrodepositos son menos propensos a este tipo de perturbaciones pero pueden observarse defectos de crecimiento causados por adherencia de burbujas de gas.

Estructura de la interfaz.

La estructura de la interfaz y la composición química determinan la adherencia de una película al sustrato. En un nivel atómico, la estructura de la interfaz está determinada por los mecanismos de crecimiento de la película. Esta técnica utiliza un haz de rayos X monocromático para bombardear el espécimen desde varios ángulos. Los rayos X se difractan de acuerdo a la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

donde:

d es el espaciamiento entre los planos atómicos,

λ es la longitud de onda del rayo X,

θ es el ángulo de incidencia,

desde planos sucesivos formados por la red cristalina del material. La distancia interplanar o valores d , pueden calcularse para cada uno de los planos, utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6).$$

Considerando $a = b \neq c$. La cual corresponde al tipo de estructura tetragonal de la calcopirita [60]. El plano atómico esta definido por hkl y la intensidad del pico es una medida cualitativa de la textura; es decir, la intensidad aumenta con la fracción de cristalitos en la película los cuales tienen el plano atómico paralelo a la superficie. El ancho del pico, $\Delta(2\theta)$ (en radianes), a la mitad de su máxima intensidad es una medida del tamaño del grano del cristal. Esto es debido a que a una mayor cantidad de planos contribuye a una interferencia destructiva en planos que no cumplen la ley de Bragg dando como resultado un pico de Bragg más agudo, como lo describe la fórmula de Scherrer [61].

$$b = 0.9\lambda / \Delta(2\theta) \cos \theta \quad (7)$$

Cuando los granos son más grandes que el espesor de la película, h , entonces $b = h$; pero cuando estos son más pequeños, entonces el tamaño de grano puede ser estimado de la ecuación 31. Es importante mencionar que la estimación del tamaño de grano debe realizarse para espectros de difracción de rayos X de volumen y no para ángulo rasante.

GIXRD (Difracción de rayos X a ángulo rasante).

Variando el ángulo de incidencia, emerge un patrón de difracción característico de la muestra. Dicho patrón es identificado mediante la comparación de éste con una base de datos reconocida internacionalmente. Por otro lado, para el análisis de las muestras de CIS se utilizó la opción del ángulo rasante (GIXRD), utilizando varios ángulos de incidencia y manteniendo dichos valores constantes durante el barrido. En la figura 4.6 se muestra en forma esquemática el dispositivo que se utilizó y la forma de realizar la medición.

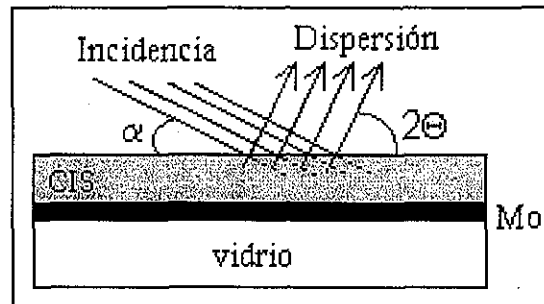


Figura 4.6 Representación del sistema y forma de realizar la medición a ángulo rasante (GIXRD).

La estructura cristalina de las películas fue analizada mediante difracción de rayos X (XRD) usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54$) utilizando un difractómetro de rayos X; XDS 2000TM de Scintag Inc. USA y Rigaku cat. No. 2035G402.

4.6 Ensamble de la celda solar.

El procedimiento para ensamblar la celda a partir de los fotoelectrodos, tintes, electrolitos y contraelectrodos es la siguiente:

- 1.- Se hace un hueco sobre el contraelectrodo, para posteriormente introducir el electrolito.
- 2.- Cuidadosamente se remueven los residuos y se limpia el contraelectrodo perfectamente con agua des-ionizada.
- 3.- Secar el contraelectrodo con un flujo de aire caliente, para eliminar los residuos de agua sobre el material conductor (SnO_2).
- 4.- Colocar en el fotoelectrodo del lado del TiO_2 el aerosello térmico.
- 5.- Sobre el aerosello térmico colocar el contraelectrodo del lado de la película conductora, de tal manera que queden desplazadas unos 5 mm una de la otra para poder colocar los contactos. Ver figura 4.7.
- 6.- Calentar con un flujo de aire caliente para que se adhieran las dos partes al aerosello térmico.
- 7.- Unir las partes externas del aerosello térmico, el contraelectrodo y fotoelectrodo con pegamento epóxico.
- 8.- Dejar secar por un tiempo de 30 minutos.
- 9.- Introducir el electrolito que es una solución de 0.5 M de Yoduro de Potasio mezclado con 0.05 M de Yodo.
- 10.- Se sella el hueco del contraelectrodo con pegamento epóxico, quedando lista la celda solar.

Un esquema de la celda ensamblada se muestra en la figura 4.7.

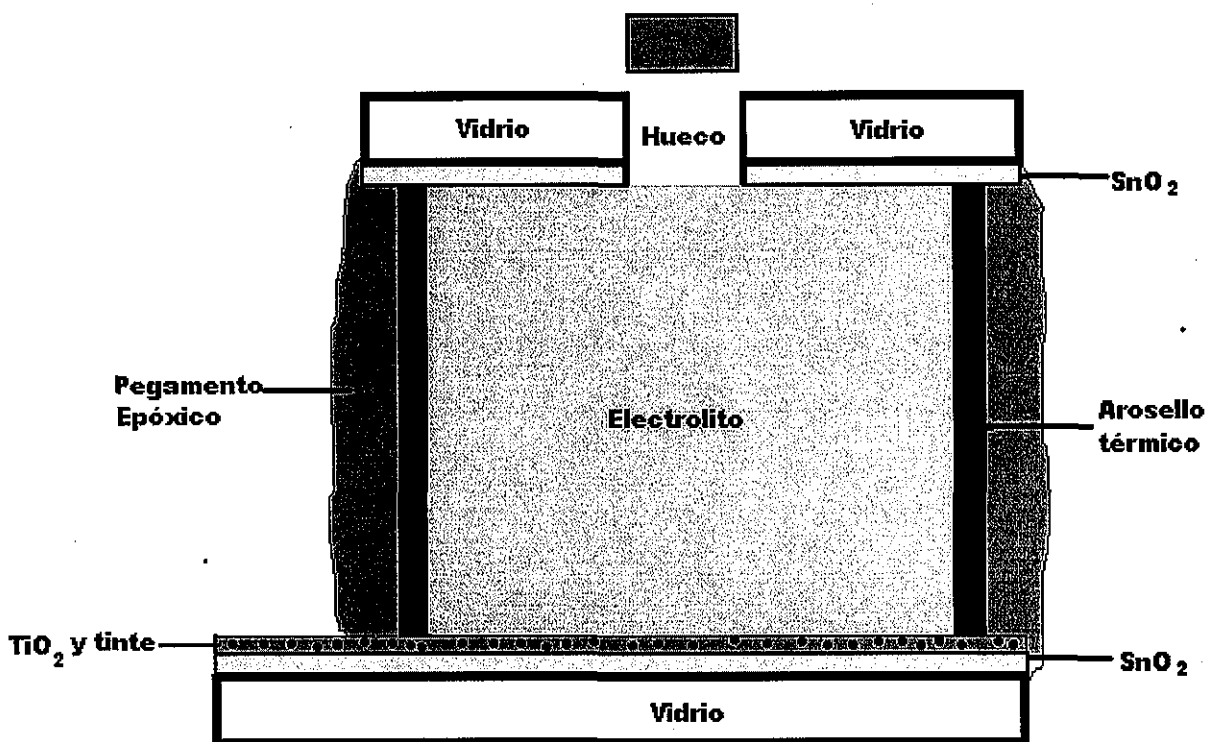


Figura 4.7 Diagrama de componentes para el ensamblado de la celda. Se observa que el tinte es absorbido por el TiO_2 para conformar el fotoelectrodo.

4.7 Propiedades optoelectrónicas.

La caracterización optoelectrónica desempeña un papel determinante en el análisis de materiales ya que ésta nos permite discernir si una película posee propiedades adecuadas para su empleo en la elaboración de celdas solares. Una de las características más importantes a considerar es su capacidad de absorción de luz solar, debido a que el intervalo de longitud de onda del espectro electromagnético en el cual, debe llevarse a cabo el proceso de absorción es en el intervalo del visible. Dicha información puede obtenerse a partir de mediciones de transmitancia, reflectancia y absorbancia utilizando un espectrofotómetro. Las mediciones de transmitancia y la reflectancia se realizaron con un espectrofotómetro de UV-VIS-IR de la marca Shimadzu modelo UV en modo difuso y especular. El cual, hace un barrido del espectro electromagnético desde una longitud de onda de 3000 nm correspondiente al infrarrojo

hasta una longitud de onda de 290 nm correspondiente al ultravioleta, pasando por la zona del visible. Utilizando para ello una lámpara de yodo para el infrarrojo, una lámpara de Tungsteno para el visible y una lámpara de deuterio para el ultravioleta. Con la información obtenida sobre transmitancia y reflectancia y espesores de las películas es posible calcular la absorbancia y por ende propiedades tales como la brecha de energía (E_g) y coeficiente de absorción.

4.8 Propiedades eléctricas.

La caracterización eléctrica trata sobre como un material ó dispositivo se comporta electrónicamente en presencia ó ausencia de luz. Por lo tanto, se realizarán estudios para conocer el tipo de conductividad, la fotoconductividad y los transitorios de la fotocorriente utilizando mediciones de corriente vs tiempo (I vs t), corriente vs voltaje (I vs V), corriente vs temperatura (I vs T), etc. a partir del voltaje aplicado y de la geometría de los contactos metálicos. Por ejemplo las mediciones de fotoconductividad, para las películas de CdS, se pueden realizar bajo una radiación incidente de 640 W/m^2 , distribuidos espectralmente siguiendo una lámpara de tungsteno-halógeno. El transitorio de la fotocorriente es una parte muy importante ya que nos da información del mejoramiento, degradación o estabilidad de la fotoconductividad de la película bajo iluminación.

4.9 Caracterización de las celdas solares.

La medición del funcionamiento de las celdas fotovoltaicas se realiza bajo condiciones estándares (bajo una iluminación de 100 mW/cm^2 que se consideran condiciones de referencia). La caracterización de las celdas solares se realiza llevando a cabo mediciones de corriente vs voltaje (I vs V) en oscuridad y bajo iluminación y eficiencia cuántica. De esta manera se practican dos categorías de medición generales; respuesta espectral (SR) y corriente vs voltaje (I vs V) de donde pueden obtenerse los valores de los parámetros fotovoltaicos que definen a la celda solar como son corriente

a corto circuito (I_{cc}), Voltaje a circuito abierto (V_{ca}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión (η) [62].

La medición de respuesta espectral se realiza en un dispositivo que responde a bandas específicas de irradiación (espectrales). La respuesta se reporta en términos de eficiencia cuántica (QE), es una medida de cómo un dispositivo convierte eficientemente los fotones incidentes a portadores de carga en un circuito externo.

Para medir la respuesta espectral de la celda, se midió el fotovoltaje en circuito abierto en función de la longitud de onda de la luz incidente. Para esto se utilizó una lámpara de tungsteno halógeno de 300 watts de potencia eléctrica y un monocromador controlado por el puerto paralelo de una computadora.

4.10 Sistema de adquisición de datos.

En el mercado, a un sistema de mediciones automatizado con computadora o un microcontrolador, se le conoce como sistema de adquisición de datos. Existen en el mercado una gran variedad de estilos de configurar un sistema de adquisición de datos, sin embargo, se puede dividir a estos en cuatro partes:

- 1) Computadora
- 2) Interfase
- 3) Instrumentos de medición
- 4) Software

La computadora puede ser de cualquier tipo, siempre que tenga la misma interfase que el instrumento de medición. La velocidad de medición está determinada más por el convertidor analógico digital que por el reloj de la computadora, por lo tanto, para un gran número de mediciones, la medición efectuada con una computadora PC-XT de 10 MHz resulta similar en rapidez a la efectuada con una pentium de 133 Mhz.

Existe una interfase para instrumentos de medición, la cual fue desarrollada por Hewlett-Packard (HP) y más tarde se convirtió en un estándar, a la cual se le llamó interfase IEEE-488, también conocida como PIB por HP o GPIB por otras compañías. La IEEE es una interfase en paralelo conectada a una computadora con varios instrumentos de medición, incluso con otras computadoras. La ventaja de esta interfaz es que desde el mismo programa se pueden controlar varios instrumentos (hasta 31) de una manera sencilla. Un gran número de compañías que fabrican instrumentos de medición están incorporando esta interfaz dentro de ellos. Obviamente, para controlar una serie de instrumentos con esta interfaz, la computadora deberá de tenerla, lo cual no es algo usual, sin embargo puede ser instalada en el slot de la computadora.

Otras interfaces utilizadas son la estándar serie y paralelo de las computadoras PC compatibles con cualquier computadora, sin embargo es mucho menor el número de instrumentos de medición que cuentan con estas interfaces de comunicación.

El software utilizado depende de la configuración del sistema. Para sistemas controlados con la interfaz IEEE-488, existen varias compañías que han desarrollado paquetes de programas muy amenos y fáciles de usar. Sin embargo, la mejor opción es que el usuario haga un programa que resuelva sus necesidades particulares y específicas. Por esto y cuando se requiera que una PC controle la interfaz IEEE-488 el HTBasic (High Technology Basic) es la mejor opción, ya que la interfaz esta incluida dentro del lenguaje.

Este sistema funciona automáticamente y efectúa las siguientes funciones:

- 1) Control del tiempo de medición
- 2) Control del tiempo de iluminación
- 3) Control del tiempo de oscuridad
- 4) Control de los voltajes aplicados
- 5) Lectura de corrientes, voltajes y resistencias
- 6) Conversión de datos al código ASCII

Al final de la caracterización el sistema muestra los resultados obtenidos y su respectiva gráfica, además de almacenar los datos obtenidos en código ASCII para posteriormente poder ser leídos en cualquier hoja electrónica de cálculos y elaborar gráficos con mayor calidad de los detalles de la muestra analizada.

4.11 Principio de funcionamiento del sistema de caracterización.

En la cámara de mediciones, se coloca la muestra a caracterizar, posteriormente se corre el programa de control el cual lo guía paso a paso para poder realizar la caracterización. La fuente de voltaje inicia un barrido dependiendo de los parámetros dados por el usuario, el multímetro recibe las corrientes, voltajes y resistencias del material y las manda a la computadora, esta controla el encendido y apagado del simulador solar y finalmente se procesan esos datos y se guardan los resultados en discos flexibles o disco duro, ver figura 4.8.

4.12 Dispositivos y materiales utilizados.

Para éste desarrollo se utilizó un sistema que se desarrollo especialmente para realizar las caracterizaciones optoelectrónicas de diferentes materiales semiconductores y consta de los siguientes dispositivos y materiales:

- Keithley 230 programmable source,
- Keithley 619 electrometer/multimeter,
- Oriel simulador solar 68820 universal,
- Tarjeta IEEE 488 HP,
- Computadora digital,
- Cámara de mediciones,
- Termómetro digital,
- Nitrógeno líquido.

El simulador solar se calibró a 1000 W/m^2 para incidir la radiación sobre la muestra de TiO_2 y poder caracterizarla.

4.13 Mediciones I vs V.

Las mediciones I vs V determinan el funcionamiento de salida de los dispositivos. Esto incluye el voltaje a circuito abierto del dispositivo (V_{ca}), su corriente a corto circuito (I_{cc}), su factor de llenado (FF), la potencia máxima de salida del dispositivo (P_{max}), el voltaje a potencia máxima (V_{max}), La corriente a potencia máxima (I_{max}) y la eficiencia de conversión del dispositivo (η). Todos estos parámetros también se usan para realizar mediciones en la oscuridad para determinar las propiedades del diodo y las resistencias en serie y resistencias shunt.

Procedimiento de caracterización.

Dentro de la cámara de mediciones se colocó la celda de TiO_2 , las medidas aproximadas son $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ para la celda, la radiación fue del orden de 1000 W/m^2 y la variación de las temperaturas esta en el rango de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Se coloca el sensor de la temperatura y el conector para la lectura de los datos

Posteriormente se agrega el nitrógeno líquido dentro de la cámara de mediciones y se inicia la captura de datos con la ayuda del sistema de medición. Para la caracterización de la celda se desarrollo todo el sistema de caracterización optoelectrónica, (software, conexión de aparatos de medición y conexión de tarjetas de adquisición de datos), para la adquisición de datos a través de sistema de medición, [7] ver figura 4.8.



Figura 4.8. La fotografía muestra el sistema para la caracterización optoelectrónica de la celda.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS Y CELDAS SOLARES DE TiO₂ SENSIBILIZADA CON TINTES.

En este capítulo presentan los resultados obtenidos de los estudios sobre las películas de TiO₂, los tintes utilizados para la sensibilización de TiO₂ y finalmente la caracterización de las celda solares nanocristalinas de TiO₂. Los estudios más importantes en esta dirección fueron:

Caracterización estructural, morfología, óptica y optoelectrónica de las películas y tintes.
Caracterización optoelectrónica de los dispositivos solares bajo diferentes condiciones de medición.

Basando en los resultados optoelectrónicos obtenidos de las celdas solares de TiO₂ bajo diferentes temperaturas de medición desde -40 °C hasta 80 °C, se propone un modelo de conductividad eléctrica en la celda nanocristalina de TiO₂ sensibilizada con tinte.

La figura 5.1 es un dibujo esquemático de una celda solar nanocristalina sensibilizada con tintes. Los componentes básicos que constituyen esta celda son: el fotoelectrodo de TiO₂ (depositado sobre el vidrio conductor), el tinte orgánico, el electrolito y el contra electrodo de vidrio conductor.

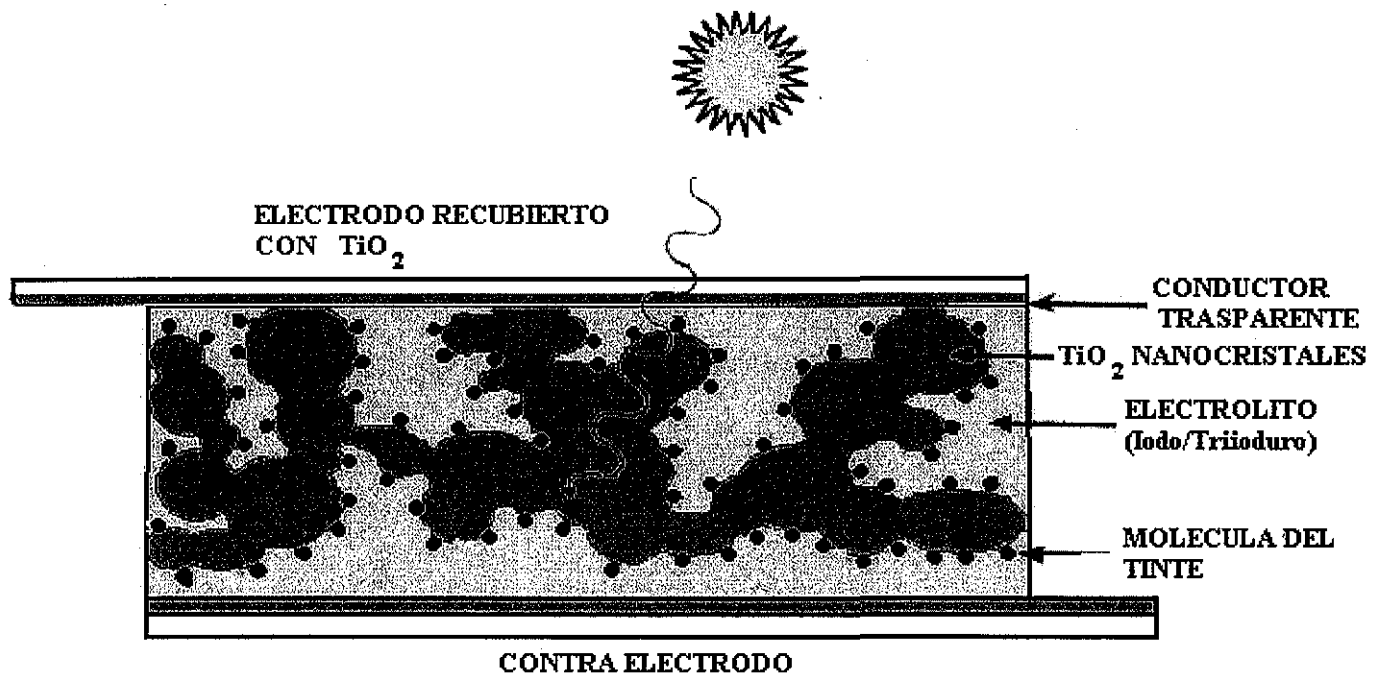


Figura 5.1. Un dibujo esquemático que muestran las partes en que esta constituida la celda solar nanocrystalina de TiO_2 .

5.1 Resultados del análisis por microscopia electrónica de barrido de las películas de TiO_2 .

En el análisis de las capas de TiO_2 depositadas sobre el vidrio conductor utilizando la técnica de serigrafía muestran una porosidad del orden del 60% promedio, el tamaño del poro es del orden de 12 nm, ver figura 5.2, que muestra también la morfología de los nanocristales de TiO_2 (anatasa), de las capas depositadas sobre el vidrio conductor. La superficie expuesta en su mayor parte está orientada en la dirección (110) ver figura 5.3 y 5.4. El tamaño promedio de la partícula es del orden de 20 nm en éste caso. El tamaño y morfología pueden ajustarse variando las condiciones en el sol-gel para la formación de la película. La porosidad que presenta el fotoelectrodo de TiO_2 es benéfica para el desarrollo de la celda solar sensibilizada con tintes por la disponibilidad de los poros para la difusión de tanto el tinte como el electrolito.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

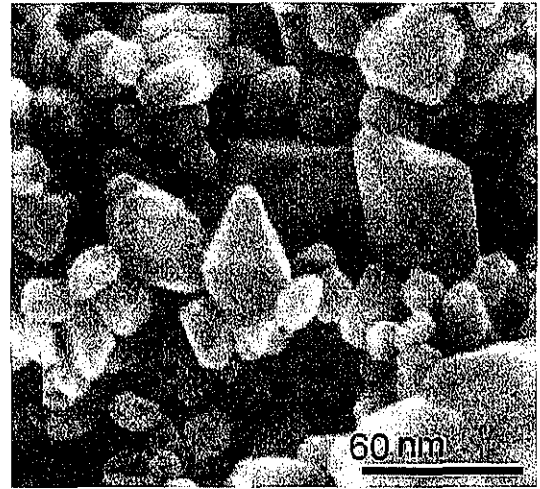
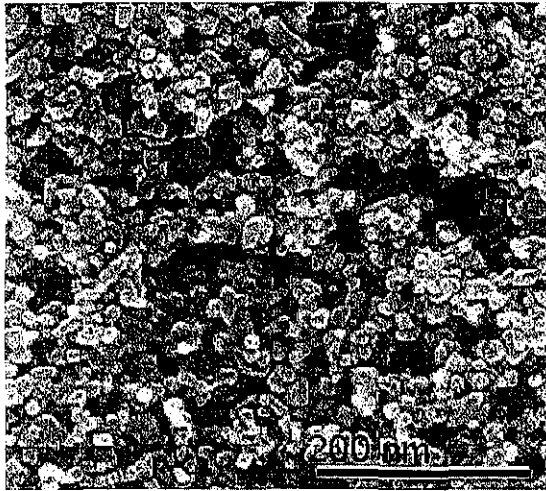


Figura 5.2. La microfotografía de barrido electrónico muestra los tamaños de los granos del TiO_2 (anatasa) nanocristalino.

5.2 Resultado del análisis por difracción de rayos X (XRD).

La figura 5.3 presenta el espectro de rayos X (XRD) de una muestra de TiO_2 sintetizada por sol-gel y subsecuentemente sinterizada en aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$. El XRD claramente presenta los picos de difracción de la fase rutilo (TiO_2 rutilo, JCPDS 04-0551) más dos picos correspondientes de la fase anatasa (TiO_2 anatasa, JCPDS 21-1272). En la literatura [42] han reportado sobre la presencia de las diferentes fases de TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita) dependiente de la temperatura de sinterización. Normalmente en las bajas temperaturas está presente la fase anatasa y temperaturas medianas la fase rutilo. La temperatura de transición de la fase anatasa a rutilo es entre $300\text{ }^\circ\text{C} - 400\text{ }^\circ\text{C}$, misma que presenta en nuestro resultado.

La figura 5.4 presenta el XRD de una muestra de TiO_2 sinterizada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. Esta figura indica solamente la presencia de la fase rutilo. Las celdas solares nanocristalinas de TiO_2 reportadas presentan mejores características cuando la fase es rutilo. En el presente estudio para asegurar la formación de la fase rutilo y al mismo tiempo no alterar las propiedades eléctricas del material, la sinterización de TiO_2 fue sometida a una temperatura entre 450 a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Anatase (X) Rutilo (Y)

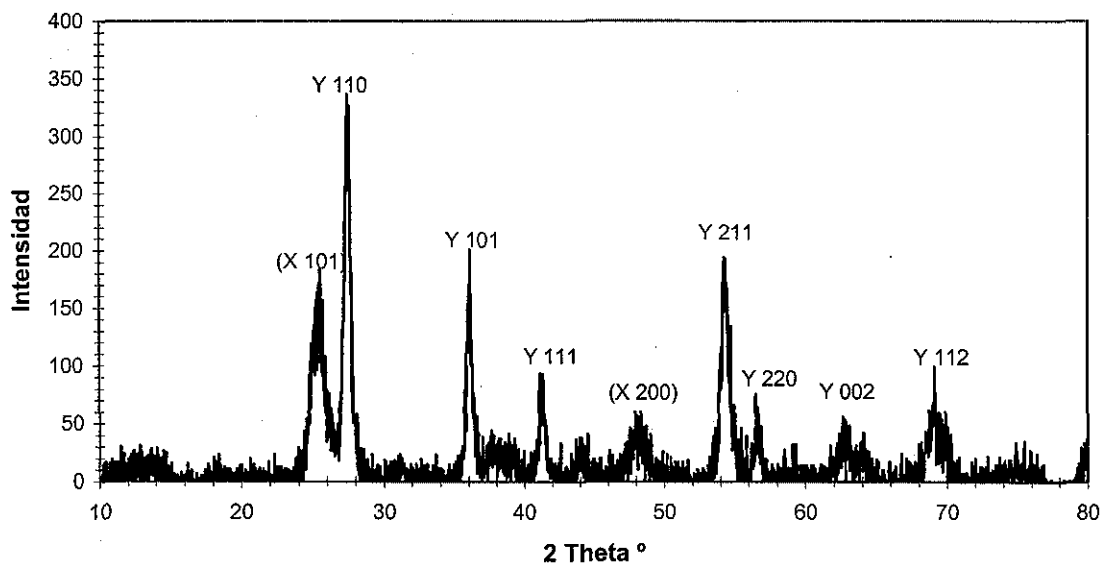


Figura 5.3. Espectro de difracción de rayos X (XRD) para una muestra de TiO₂ preparada por sol-gel y sinterizada a 400 °C en aire.

Rutilo

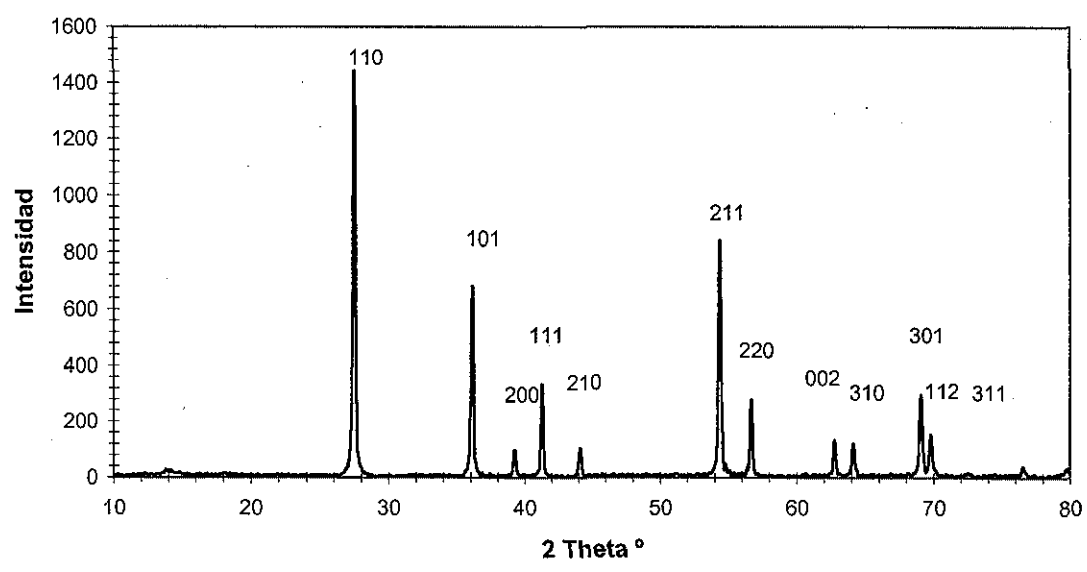


Figura 5.4. El espectro de difracción de rayos X (XRD) para una muestra de TiO₂ preparada por sol-gel y sinterizada a 600 °C en aire.

5.3 Análisis por espectrofotometría óptica.

Absorbancia del Tinte

Antes de aplicar el tinte sobre el TiO_2 sinterizado, el tinte fue caracterizado por la técnica de espectrofotometría óptica para analizar su capacidad de absorción de luz. Tanto el tinte natural (zarzamora en este caso) como sintético fueron analizadas. La figura 5.5 es una gráfica de absorbancia contra la longitud de onda, donde muestra un pico de absorción a 517 nm. Este resultado indica que el tinte tiene su banda de absorción en la región visible. Todas las concentraciones muestran su pico de absorción a la misma longitud de onda.

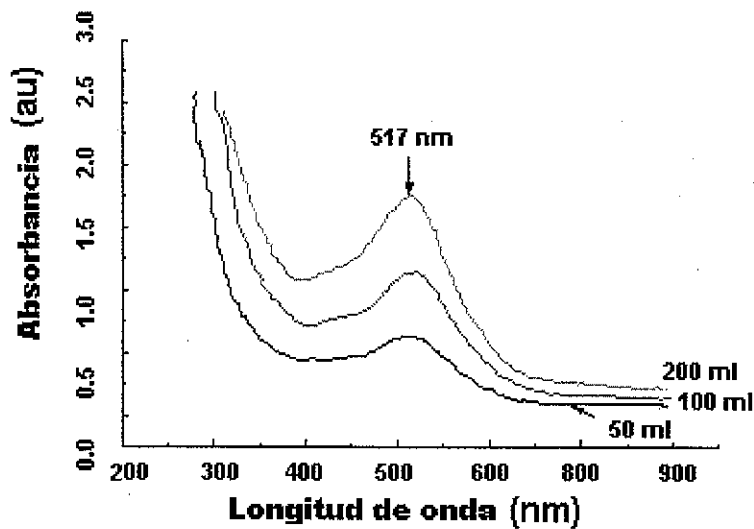


Figura 5.5. Espectro de absorbancia para el tinte de zarzamora, observando una máxima absorción en los 517 nanómetros.

Transmitancia y Reflectancia del TiO₂.

La figura 5.6 muestra el espectro de transmitancia para una película de TiO₂ depositada por serigrafía y sinterizada. Estas películas son normalmente más que 20 μm en espesor. Esta figura indica que el borde de absorción de TiO₂ cae en la región UV y muestra una mayor transmitancia en la región visible. Por esta misma razón hay que aplicar el tinte como sensibilizante para la absorción de la luz visible. La reflectancia correspondiente para esta película se muestra en la figura 5.7.

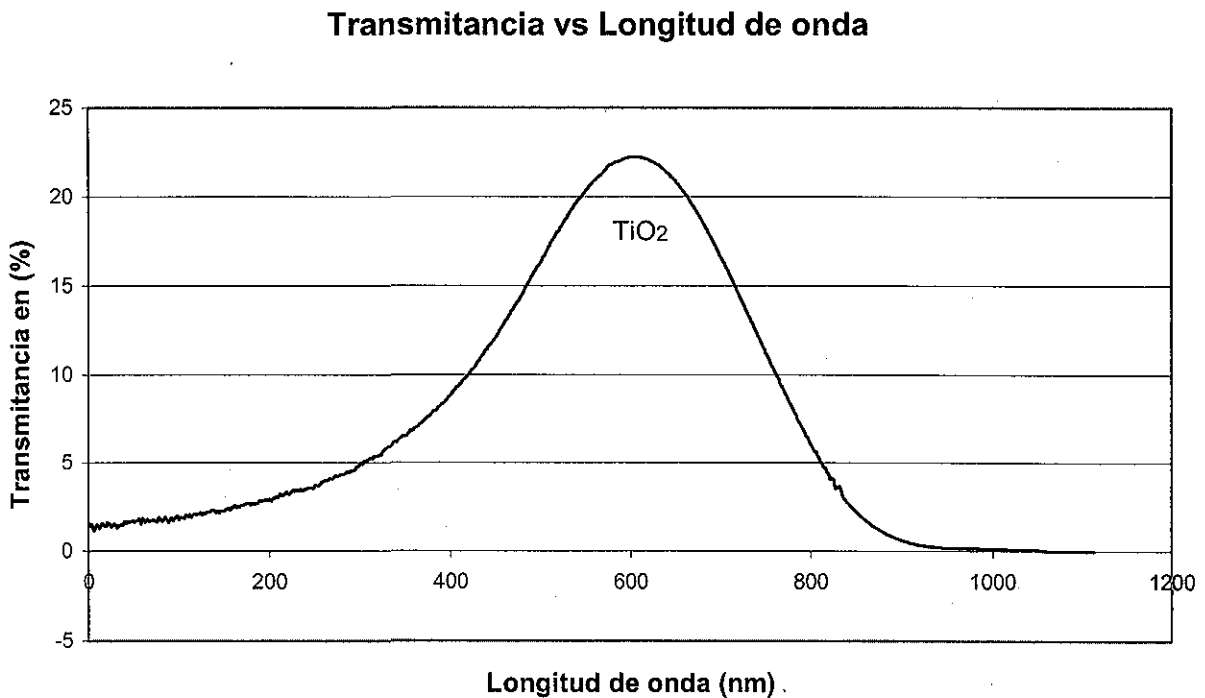


Figura 5.6 El espectro de transmitancia para una película de TiO₂ depositada por serigrafía.

Reflectancia vs Longitud de onda

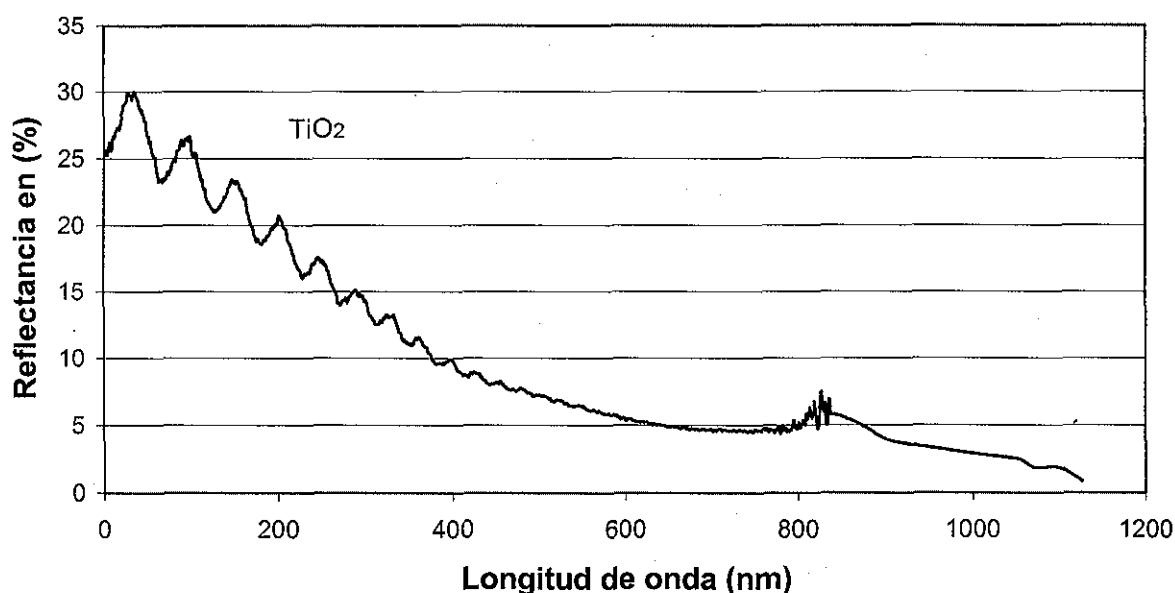


Figura 5.7 El espectro de reflectancia para una película de TiO_2 depositada por serigrafía.

5.4 Estudio de fotorespuesta de las películas de TiO_2 .

Los fotoelectrodos de TiO_2 sinterizados fueron sumergidos en una solución de tinte por suficiente tiempo para su absorción sobre los nanopartículas de TiO_2 . Las mediciones de fotorespuesta se hicieron para las muestras solo sinterizadas y sinterizadas-sensibilizadas, las figuras 5.6 y 5.7 muestran los resultados de este estudio. El TiO_2 sin sensibilizar muestra una respuesta casi nula a la luz (figura 5.8). Este resultado es debido a que el TiO_2 tiene una brecha de banda mayor que 3 eV y es transparente al espectro visible. Su banda de absorción cae en la región ultravioleta. Las muestras sensibilizadas presentan fotocorrientes de casi 4 órdenes mayores que la corriente en oscuridad (figura 5.9). Las muestras no presentaron ningún problema de caída de fotosensibilidad debido a la degradación provocada por el tinte siempre y cuando el tinte sea sintético. Pero, en caso de tinte natural hay problema de degradación de la muestra y de sus propiedades después de un largo tiempo de operación. Este es uno de los retos que tenemos que resolver en los futuros estudios.

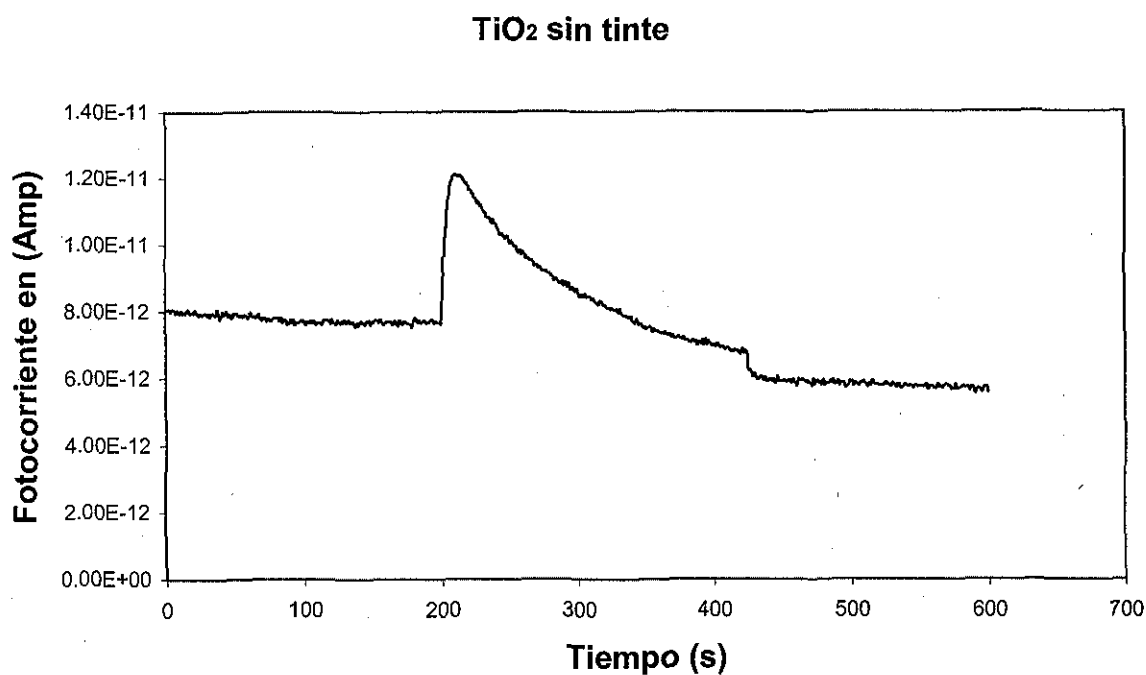


Figura 5.8 Fotocorriente en la muestra de TiO₂, se observa la baja fotoconducción en la muestra debido a la falta del tinte sensibilizador.

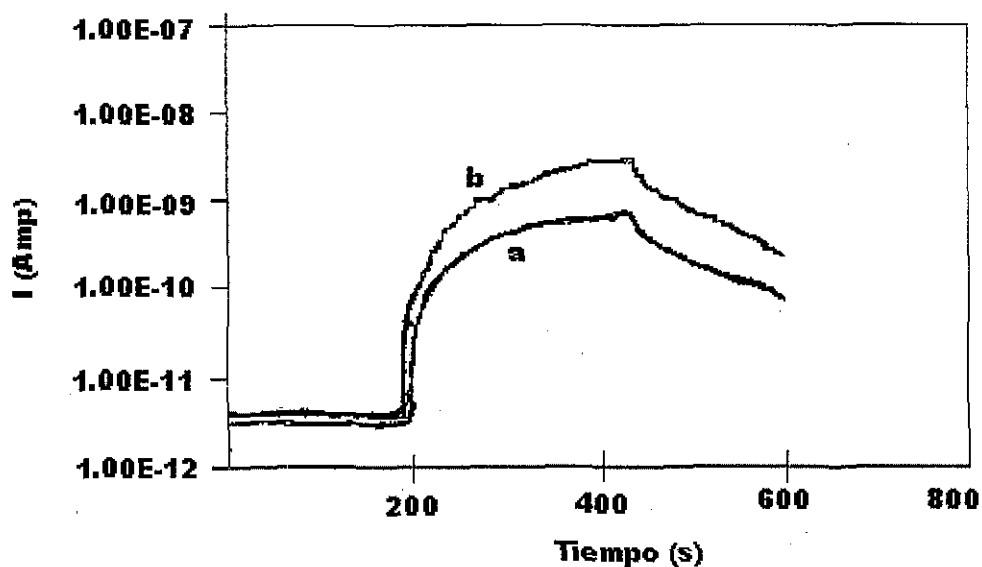


Figura 5.9. Fotocorriente de la muestra de TiO₂, (a) 15 minutos inmersa en tinte, (b) 60 minutos inmersa en tinte. En ambas se observa el incremento de la fotocorriente debido a la sensibilización.

Las mediciones optoelectrónicas se hicieron tanto para las celdas desarrolladas con tintes naturales como para las celdas hechas con tintes sintéticos. La figura 5.10 presenta la curva I-V de una celda de TiO₂ preparada con el tinte natural, elaborada por el Dr. Greg P. Smestad en el Institute of Physical Chemistry Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Switzerland. Esta celda con un área activa de 4 cm² presenta una eficiencia de conversión un poco mayor que 1 %, corriente máxima de 4 mA y voltaje máximo de 300 mV. El mayor problema de esta celda fue el deterioro de sus propiedades optoelectrónicas debido a la degradación del tinte. El otro problema es su baja eficiencia de conversión.

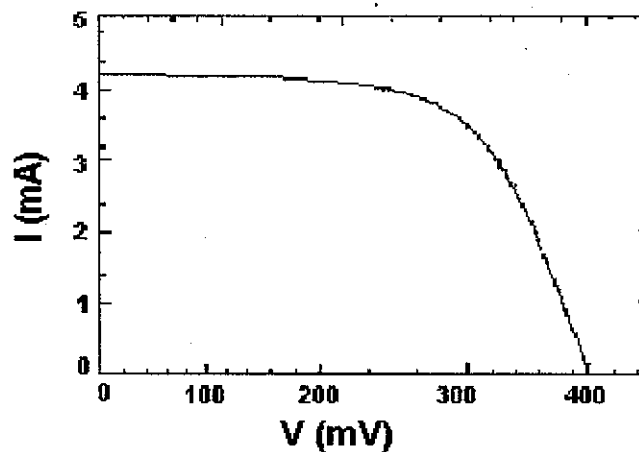


Figura 5.10. La curva I vs V para una celda solar nanocristalina de TiO₂ sensibilizada con tinte natural, elaborada por el Dr. Greg P. Smestad.

5.5 Mediciones optoelectrónicas en una celda solar con tinte.

Para estudiar las características optoelectrónicas, las celdas solares se colocaron en la cámara de medición optoelectrónica con la finalidad de realizar mediciones a baja y alta temperaturas. Las primeras mediciones se tomaron a -40 °C, se incrementó la temperatura en intervalos de 10 °C hasta llegar a 80 °C. Con el dispositivo de caracterización optoelectrónica se obtuvieron los siguientes datos de I vs V (Corriente vs

Voltaje), mostrando sus respectivas gráficas en la figura 5.11 correspondiente a temperaturas desde de -40 hasta 80 °C. Esta gráfica indica que los voltajes a circuito abierto y las corrientes a corto circuito muestran una característica muy interesante. Cuando la temperatura varía, el voltaje y la corriente presentan una oscilación en sus respectivos valores.

Los componentes de la celda que contribuyen en la fotoconversión durante la operación de la celda solar, aparte del semiconductor (TiO_2) son el tinte y el electrolito. Durante el proceso de fotoconversión el tinte se excita e inyecta un electrón al TiO_2 . La excitación ocurre cuando el electrolito se oxida y dona el electrón al tinte. El electrolito se reduce otra vez a su estado original recibiendo el electrón sobre el contraelectrodo. Este proceso cíclico ocurre normalmente en orden de femtosegundos. Las oscilaciones observadas en los valores de las curvas I vs V pueden ser asociadas a los procesos de excitación de los tintes y de oxidación/reducción de los electrolitos. Hay recientes reportes sobre este tema de la inestabilidad en la fotocorriente [63] en celdas solares sensibilizadas. Se ha mostrado este tipo de oscilaciones en la fotocorriente de la celda, depende de los parámetros tales como homogeneidad de la celda (la fotocorriente varía de un punto a otro), el espesor de la película de TiO_2 , los ciclos de oxidación/reducción del electrolito y tinte y la difusión de agua al interior de la celda, lo que afecta los ciclos de oxidación/reducción.

Caracterización para un rango de temperaturas de -40 °C a 80 °C.

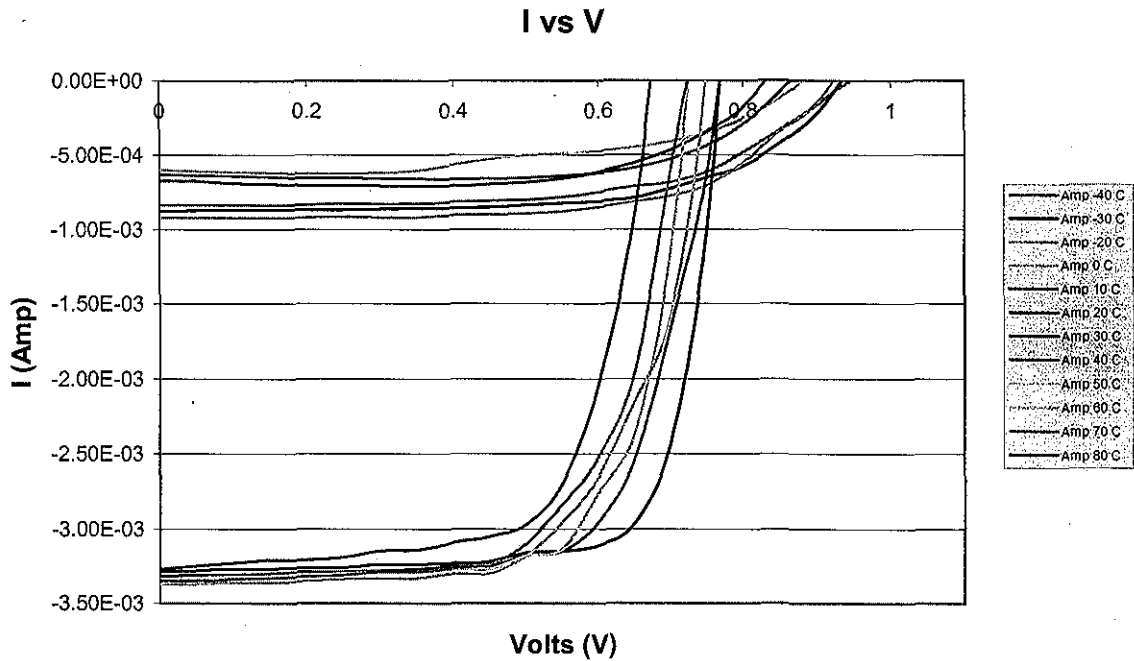


Figura 5.11. Variación de la corriente vs voltaje en un rango de temperatura de -40 °C a 80 °C.

5.6 Ecuaciones para los cálculos.

$$PotLuz = Radiación \left[\frac{W}{m^2} \right] (Área [m^2]) \quad (8)$$

Donde, PotLuz, es la potencia entregada por la lámpara, en la superficie de la muestra y esta dada en Watts.

$$PotMax = V \max(I_{max}) \quad (9)$$

Donde:

- PotMax, es la potencia máxima generada por la celda dada en Watts,
- Vmax es el voltaje máximo obtenido de la celda y esta dado en Volts,
- Imax es la corriente máxima obtenida de la celda y esta dada en Amperes.

$$Eficiencia = \left(\frac{PotMax}{PotLuz} \right) 100\% \quad (10)$$

$$Ff = \frac{PotMax}{VcaIcc} \quad (11)$$

Donde:

- Ff es el factor de forma para la celda dada en unidades adimensionales,
- Voc es el voltaje a circuito abierto dado en Volts,
- Isc es la corriente en corto circuito para la celda dada en Amperes.

$$P=VI \quad (12)$$

Donde:

- P es la potencia dada en Watts.
- V es el voltaje dado en Volts,
- I es la corriente dada en Amperes.

Utilizando la ecuación 12 obtenemos los resultados de la potencia. De los cuales se tienen las siguientes gráficas de potencia vs voltaje, que presentan en la figura 5.12. De igual manera como la grafica de I vs V, P vs V a diferentes temperaturas muestran una oscilación entre un valor máximo y otro mínimo. Para estudiar más sobre esta tendencia calculamos los valores de potencia máxima, eficiencia de conversión y factor de forma y se grafican en las figuras 5.13 a 5.15.

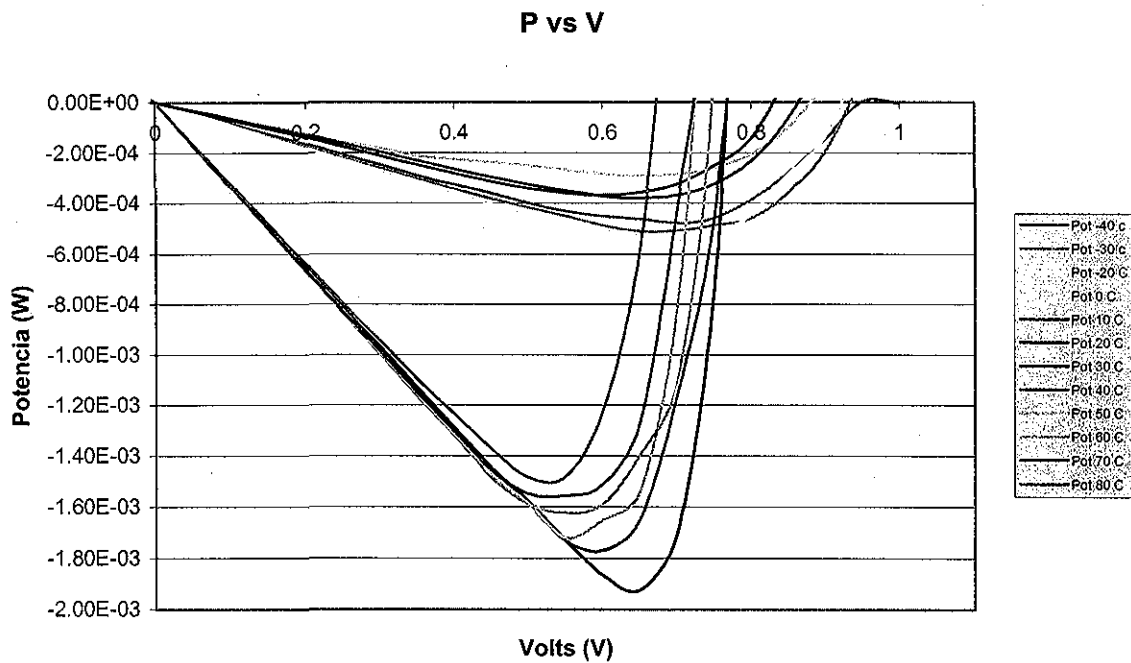


Figura 5.12. Variación de la potencia vs voltaje en un rango de temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, observamos un incremento en la potencia al incrementar la temperatura en la celda.

De la ecuación 9 calculamos la potencia máxima para todas las temperaturas obteniendo los siguientes resultados de voltaje máximo, corriente máxima y potencia máxima, mostrando en la figura 5.13 su respectiva gráfica, y en la tabla 1 los resultados.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Temp (°C)	Vmax (V)	I _{max} (Amp)	Potencia máxima=V _{max} .I _{max} (W)
-40	0.7	6.83E-04	4.78E-04
-30	0.65	7.85E-04	5.10E-04
-20	0.7	7.76E-04	5.43E-04
0	0.65	4.48E-04	2.91E-04
10	0.65	5.85E-04	3.80E-04
20	0.6	6.13E-04	3.68E-04
30	0.65	0.00296	1.92E-03
40	0.6	0.00295	1.77E-03
50	0.55	0.00313	1.72E-03
60	0.55	0.00295	1.62E-03
70	0.55	0.00283	1.56E-03
80	0.5	0.00297	1.49E-03

Tabla 1. Se muestran los cambios de temperaturas, voltaje máximo, corriente máxima y potencia máxima para la celda; observando los mejores resultados a temperaturas del rango de 30 °C a 50 °C.

La potencia máxima contra la temperatura en un rango de temperatura de -40 a 80 °C esta graficada en la figura 5.13. Esta figura claramente muestra una oscilación en el valor de la potencia máxima entre un valor máximo y mínimo cuando la temperatura varia del -40 a 80 °C. Esta oscilación en el valor de la potencia máxima podemos atribuir a la misma oscilación en las graficas de I vs V y P vs V. La temperatura alrededor de 20 °C, se observa un salto en el valor de la potencia máxima. Este puede ser debido a un error en la medición. Antes proponer una explicación y un modelo cualitativo procedimos a calcular los valores de eficiencia y factor de forma a diferentes temperaturas.

Pmax vs T

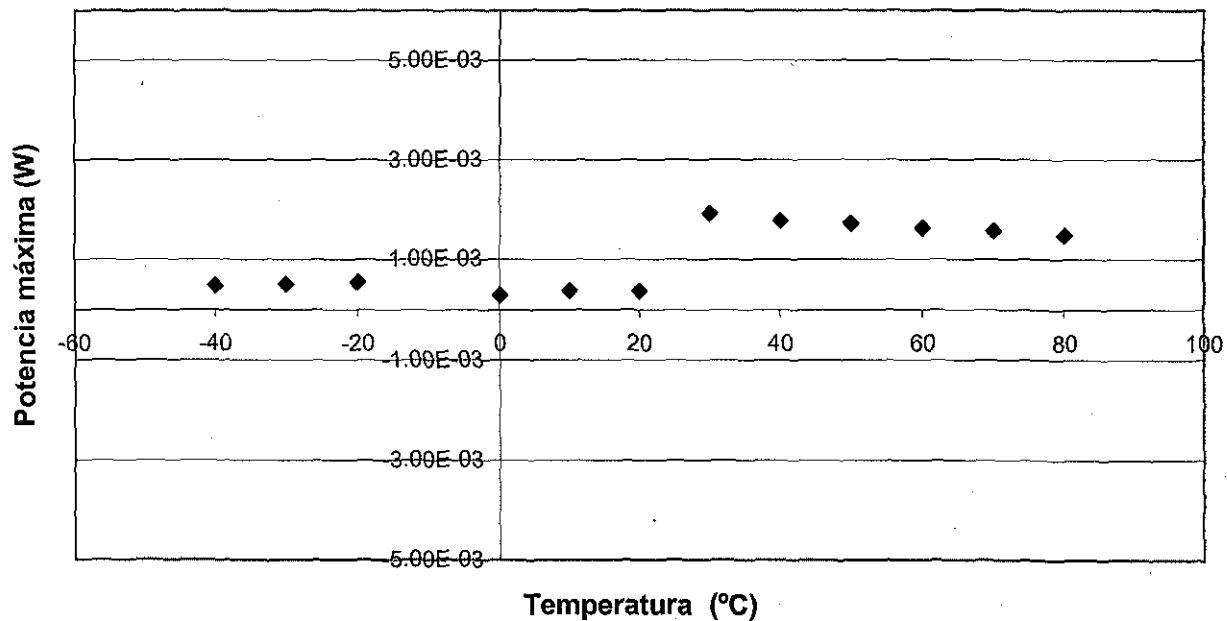


Figura 5.13. Variación de la potencia máxima contra la temperatura en un rango de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Calculando la potencia de luz entregada por la lámpara en la superficie de la muestra,

$$\text{PotLuz} = 1000 \frac{W}{m^2} (2.5 \times 10^{-5} m^2) = 0.025 \text{ W}$$

y utilizando la ecuación 10 calculamos la

eficiencia para cada temperatura, mostrando los resultados en la tabla 2 y su gráfica en la figura 5.14.

Para una temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, tenemos el siguiente resultado.

$$Ef = \frac{1.92 \times 10^{-3} \text{ W}}{0.025 \text{ W}} (100) = 7.7\%$$

Temp. (°C)	Eficiencia (%)
-40	1.91
-30	2.04
-20	2.17
0	1.16
10	1.52
20	1.47
30	7.70
40	7.08
50	6.89
60	6.49
70	6.23
80	5.94

Tabla 2. Se muestran las eficiencias de la celda a diferentes temperaturas, se puede observar que las máximas eficiencias de la celda se muestran en el orden de los 30 °C a los 50 °C.

En la figura 5.14 se muestra la gráfica de la temperatura contra la eficiencia. Se observa que como en el caso de potencia máxima la eficiencia también presenta una característica oscilatoria contra la temperatura. Así mismo se observa el salto en el valor de la eficiencia alrededor de 20 °C debido a un error de la medición.

Ef vs T

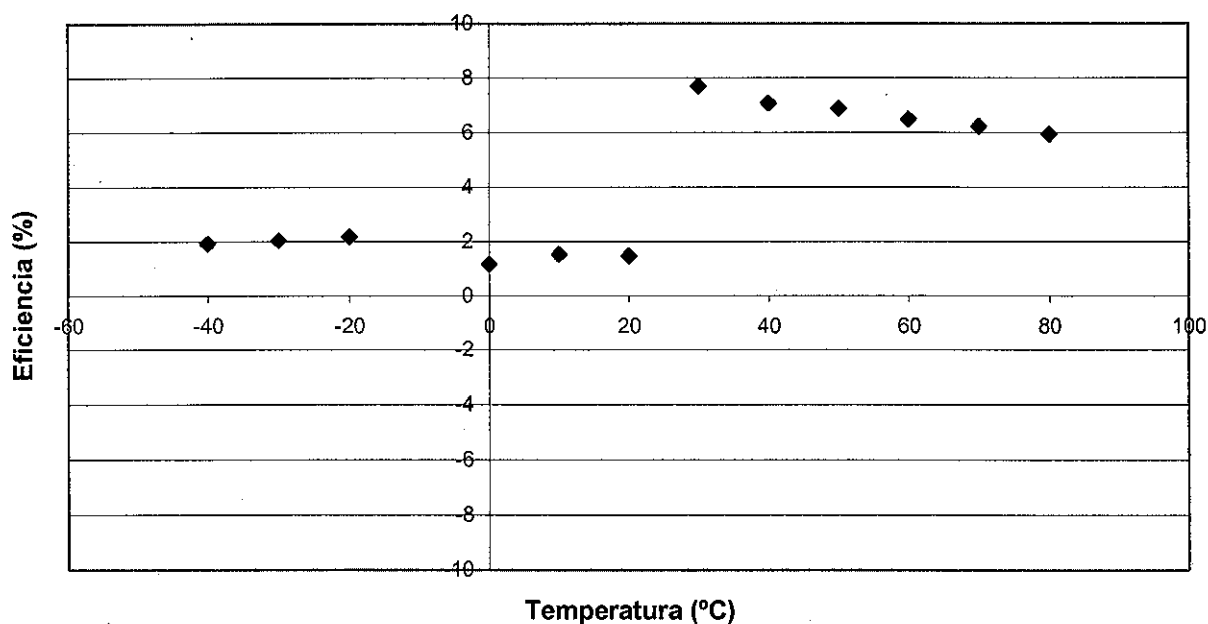


Figura 5.14. Gráfica que muestra los resultados de la eficiencia en % a diferentes temperaturas, se observa que las máximas eficiencias se muestran a temperaturas que se encuentran en el rango de -40 °C a 50 °C.

Temp (°C)	Vca (V)	Icc (Amp)	Vcalcc (W)
-40	0.98	-8.32E-04	8.15E-04
-30	0.97	-8.76E-04	8.49E-04
-20	0.96	-9.16E-04	8.80E-04
0	0.89	-6.00E-04	5.34E-04
10	0.87	-6.26E-04	5.45E-04
20	0.84	-6.71E-04	5.64E-04
30	0.75	-0.00329	2.47E-03
40	0.75	-0.00332	2.49E-03
50	0.75	-0.00334	2.51E-03
60	0.75	-0.00337	2.53E-03
70	0.725	-0.00335	2.43E-03
80	0.675	-0.00327	2.21E-03

Tabla 3. Valores de Vca e Icc localizados en la figura 5.11

De la ecuación 11, y auxiliándose de la tabla 3, calculamos el factor de forma, mostrando los resultados en la tabla 4 y su gráfica en la figura 5.15.

Temp (°C)	Factor de forma=Potmax/Vcalcc
-40	5.86E-01
-30	6.01E-01
-20	6.17E-01
0	5.45E-01
10	6.98E-01
20	6.53E-01
30	7.80E-01
40	7.11E-01
50	6.87E-01
60	6.42E-01
70	6.41E-01
80	6.73E-01

Tabla 4. Resultados para el factor de forma a diferentes temperaturas.

A continuación en la figura 5.15 se muestra la gráfica del factor de forma contra la temperatura. En este caso también podemos observar la característica oscilatoria para el factor de forma respecto la temperatura.

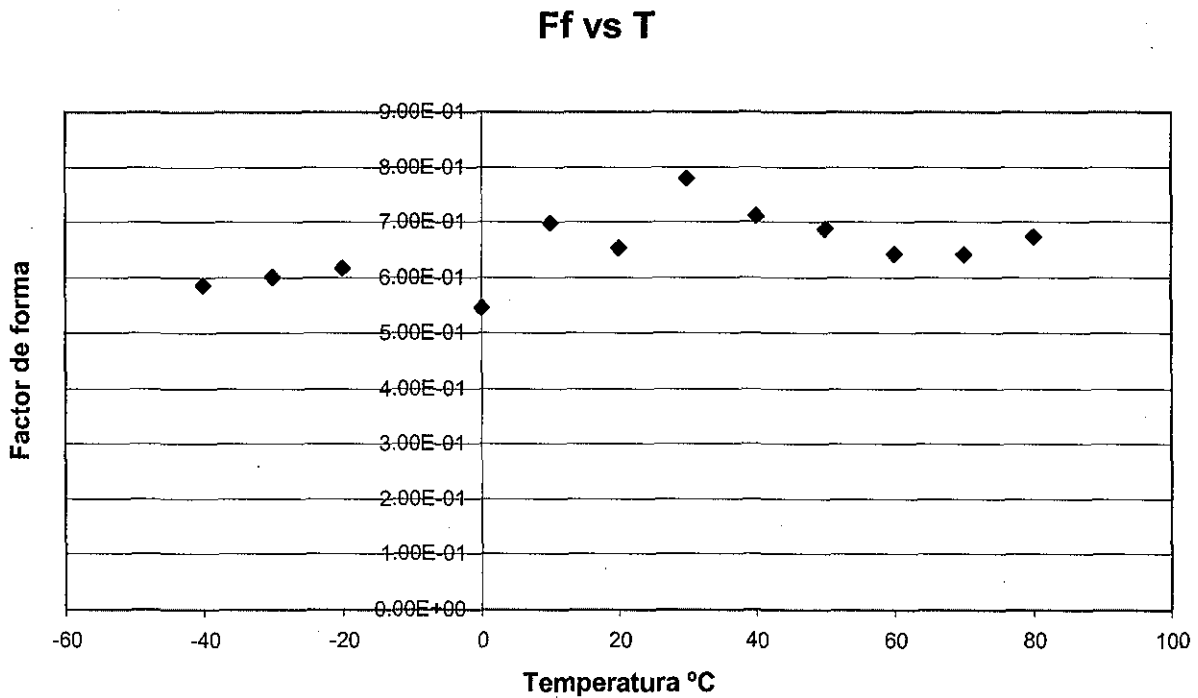


Figura 5.15. Variación del factor de forma con respecto a la temperatura para la celda.

Los resultados del presente estudio muestran que los parámetros optoelectrónicos a bajas temperaturas no son muy buenos. La eficiencia de conversión es del orden de 2 %, la potencia menor que 1 W y el factor de forma alrededor de 60 %. Estos resultados de bajo rendimiento de la celda se pueden atribuir a la poca conversión fotovoltaica en estas temperaturas.

Basados en los resultados de las características optoelectrónicas obtenidos en este trabajo proponemos un modelo cualitativo para explicar el comportamiento oscilatorio que presentan los valores de las curvas I vs V y P vs V a diferentes temperaturas y también los valores de potencia máxima, eficiencia y factor de forma contra la temperatura.

Varios trabajos publicados sobre la celda solar nanocrystalina de TiO_2 por diferentes grupos de investigación y en particular el grupo de Prof. Michael Gaetzel [14] han propuesto que, el ciclo oxidación/reducción, así mismo el proceso de inyección de electrón por el tinte hacia al TiO_2 ocurren en orden de femtosegundos. Esto significa que cualquier fenómeno relacionado con la excitación del tinte y el proceso de redox del electrolito tendrá su efecto sobre la conversión fotovoltaica. Un fenómeno oscilatorio en el proceso de redox ó la excitación del tinte puede influir en los valores optoelectrónicos de la celda. El reciente reporte por Macht et al [63] sobre la inestabilidad de la fotocorriente en celdas solares sensibilizadas de TiO_2 indica que la fotocorriente de la celda depende varios factores como, la distribución de la nanopartículas de la película, la homogeneidad de la película, la temperatura de operación, la difusión de agua hacia al interior de la celda, la cinética de redox del electrolito etc.

El presente resultado indica que hay probabilidad de un proceso oscilatorio tanto en el tinte como en el electrolito a bajas temperaturas. La fotoconversión en este caso depende sobre todo de la inyección del electrón por el tinte al TiO_2 y su colección sobre el contraelectrodo por el electrolito.

Las bajas eficiencias obtenidas en este caso pueden atribuirse generalmente a las pocas fotocorrientes que genera la celda debido a las temperaturas muy bajas. Este fenómeno es común para los dispositivos solares de conversión solar. A bajas temperaturas es mucho más probable que el agua difunde hacia al interior de la celda, esto provoca la alcalinización del electrolito y la pérdida del I_3^- en el electrolito. La consecuencia de este fenómeno es la disminución de la reducción del yodo sobre el contraelectrodo, lo cual aumenta la resistencia interna de la celda y entonces bajos valores de factor de forma.

Futuros estudios encaminaran hacia la caracterización del fenómeno de la inyección del electrón a bajas temperaturas y la utilización de otros tipos de electrodos como un polímero conductor iónico.

En cambio a bajas temperaturas, las propiedades opto-electrónicas son mejores a temperaturas arriba del 20 °C. Las eficiencias de conversión fotovoltaica son arriba de 6 % , la potencia de la celda del orden de 1.5 mW y el factor de forma cerca de 70 %. El efecto oscilatorio de los parámetros optoelectrónicos contra la temperatura sigue persiste, sin embargo con mucho menos definición. Esto lo podemos atribuir al mejoramiento de la cinética de redox del electrolito y el tinte. A partir de 30 °C hasta 80 °C las propiedades opto-electrónicas empeoran, especialmente a altas temperaturas. Este es debido a la deterioración del electrolito (perdida de yodo) y el tinte a muy altas temperaturas [63]. Todos estos resultados de baja y alta temperatura indican que la celda solar nanocristalina de TiO₂ sensibilizada con tinte puede operar mejor a temperaturas al orden de 30 °C. Esto significa que su mejor rendimiento es en lugares con climas promedios de 25 °C a 35 °C.

5.7 Respuesta espectral de la celda de TiO₂.

En la figura 5.16 se muestra la respuesta espectral del voltaje en circuito abierto (V_{ca}) de la celda solar de TiO₂ sensibilizada con tintes. Ya que el voltaje en circuito abierto depende logarítmicamente con la intensidad de luz recibida, esta medición da más profundidad que la medición de la corriente en corto circuito (ver figura 5.17), que depende linealmente de la intensidad de luz. Esta medición tuvo que hacerse con una velocidad de barrido de 0.1 nm/seg., debido a la lenta respuesta de la celda a la radiación. Como puede observarse, existen 3 picos, uno bien definido en 460 nm. y otros 2 en 520 y 560 nm. En una celda solar común, por lo general se observa un solo pico, sin embargo no hay que olvidar que se trata de una celda fotoelectroquímica y el semiconductor y el tinte pueden tener su propio pico de absorción y generación de portadores de carga. En este caso, el pico en 460 nm. puede deberse al TiO₂ y los picos en 520 y 560 al tinte (ver la figura 5.5 sobre la absorptancia del tinte). Un

resultado importante de la respuesta espectral de esta celda es que su respuesta cae casi exactamente en el rango del visible (400, 700 nm.), la cual implica que puede aplicarse como sensor de luz visible.

Voc vs Longitud de onda

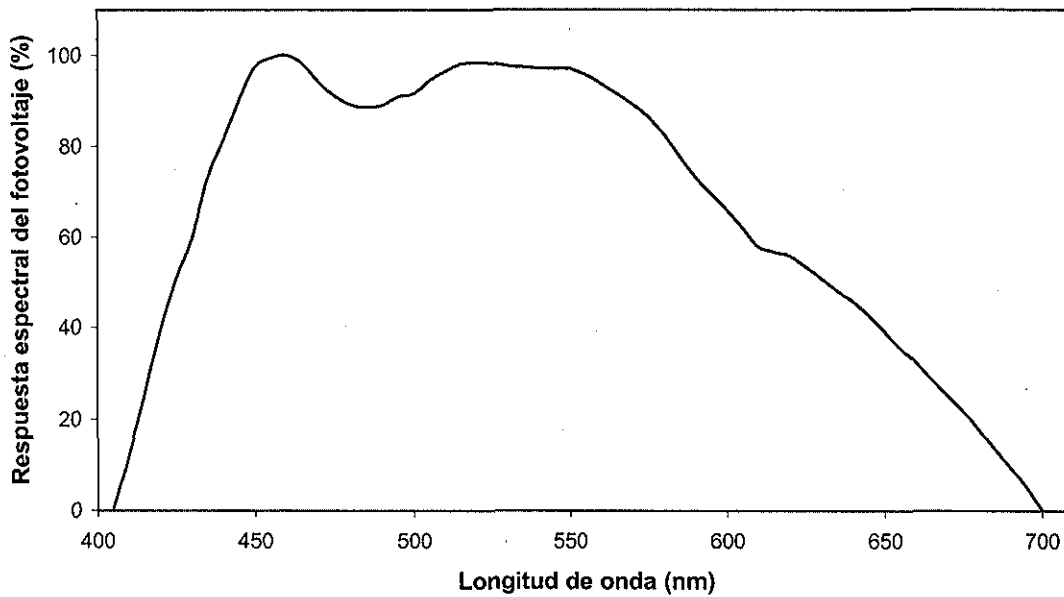


Figura 5.16 La respuesta espectral del fotovoltaje para la celda de TiO_2 sensibilizada con tinte, observando máximos en los 460, 520 y 550 nanómetros.

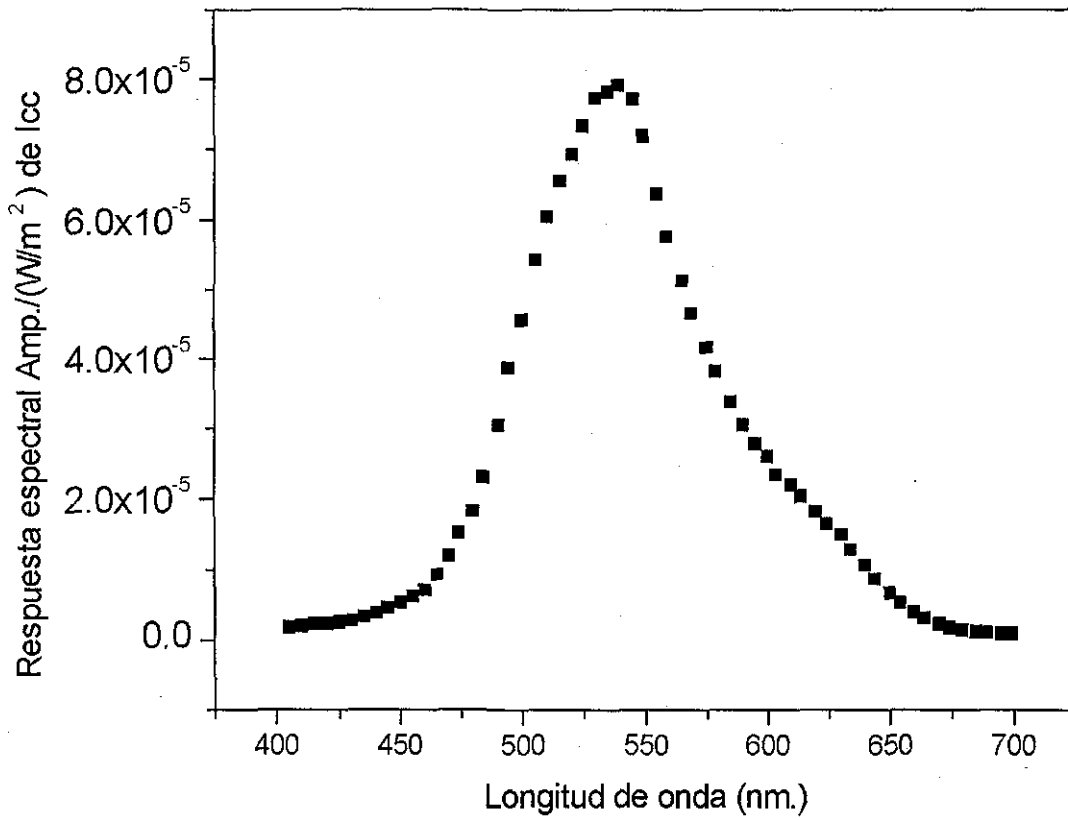


Figura 5.17 La respuesta espectral de la celda de TiO_2 sensibilizada con tinte, observando un máximo en el orden de los 540 nm de la longitud de onda.

CONCLUSIONES.

Las celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con tintes, son dispositivos de conversión de energía, relativamente nuevos en el campo de la investigación en comparación con otros materiales que tienen el mismo fin, dando hasta ahora buenos resultados; su construcción es muy fácil y sobre todo limpia en comparación con otros materiales, solo se necesitan materiales como electrodos, fotoelectrodos, tintes orgánicos sintéticos (basados en Ru y tintes naturales derivados de la clorofila) y Electrolitos líquidos (basados en I^-/I_3^-) y sólidos (basados en polímeros conductores y semiconductores tipo-P). Debido a lo simple de su construcción, esta nueva celda ofrece la oportunidad de reducir los costos de producción de electricidad a partir de la luz solar.

Este tipo de celdas están dentro de lo que se conoce como nanotecnología, es un campo que actualmente se estudia con mucho interés. Se logró construir celdas de TiO_2 con buena eficiencia de conversión del orden de 7.7 %, dando un factor de forma del orden de 0.7797. También se puede concluir que el TiO_2 por si solo es muy difícil que pueda dar una alta eficiencia de conversión, el TiO_2 puede crecer en tres modificaciones cristalinas, nombradas rutilo, anatasa y brookita. Rutilo es una fase termodinámicamente estable, anatasa se prefiere para su utilización en celdas solares sensibilizadas con tintes, debido a su brecha de banda ($E_g=3.2$ eV), comparada con $E_g=3.0$ eV para rutilo). Necesita del tinte para poder absorber el máximo número de fotones (energía) y así poder inyectar un mayor número de electrones a la carga. Esto quiere decir que una sola capa delgada o usando el tinte únicamente (esto para absorber la luz) garantice que la celda solar sea muy efectiva. Conectándose las partículas en las membranas porosas (en la película) puede absorber hasta un 90% de luz visible.

Las celdas solares de TiO_2 muestran oscilación, especialmente a bajas temperaturas, en sus propiedades opto-electrónicas. Este fenómeno se atribuye a un proceso oscilatorio que puede ocurrir tanto en el tinte como en el electrolito a bajas temperaturas.

TRABAJO A FUTURO

Se recomienda construir, y caracterizar electrólitos sólidos basados en polímeros conductores y semiconductores tipo-P, para atacar el problema de solubilidad a bajas y altas temperaturas. Así también se sugiere construir este tipo de celdas con mayor área de captación y estudiar su comportamiento bajo las mismas condiciones a las que trabajan las celdas comerciales. También se recomienda realizar pruebas y caracterizar las celdas con diferentes tintes orgánicos, en especial los que se producen a gran escala dentro de cada región para reducir costos de producción.

El presente estudio indica que hay probabilidad de un proceso oscilatorio tanto en el tinte como en el electrolito a bajas temperaturas. La fotoconversión en este caso depende sobre todo la inyección del electrón por el tinte al TiO_2 y su colección sobre el contraelectrodo por el electrolito. Futuros estudios encaminaran hacia la caracterización del fenómeno de la inyección del electrón a bajas temperaturas y la utilización de otros tipos de electrodos como un polímero conductor iónico.

REFERENCIAS

- [1] John P. Mckelvey Física del Estado Sólido y semiconductores Pág. 282,284,287,423. Limusa 1980
- [2] <http://www.chemicalelements.com/>
- [3] <http://chemlab.pc.maricopa.edu/periodic/periodic.html>
- [4] http://www.chemsoc.org/viselements/pages/periodic_table.html
- [5] Kittel Charles. Introducción a la Física del Estado Sólido. PAG. 376-382,661.
- [6] Robert Boylestad y Lous Nashelsky electrónica teoría de circuitos Pág..23,24 printice hall
- [7] Notas del curso de actualización en energía solar colegio de ciencias y humanidades. Pág. 234,235,236 México CIE UNAM 1998.
- [8] K. Zweibel, Harnessing Solar Power: The Photovoltaic Challenge, Plenum Press, New York, p. 235 (1990)
- [9] G. Smestad, C. Bignozzi y R. Argazzi, Solar Energy Master. & solar Cell 32, New York, p. 235 (1990)
- [10] A. Hagfelt y M. Graetzel, Nature 353, 737 (1991)
- [11] B. O'Regan y M. Graetzel, Chem. Rev. 95, 4 (1995)
- [12] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski y M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc. 110, 1216 (1988)
- [13] G. Redmond, D. Fitzmaurice y M. Graetzel, Chem. Master. 6, 49 (1994)
- [14] A. Key y M. Graetzel, Solar Energy Mater. & solar Cell 44,99 (1996)
- [15] N. Papageorgiou et al, J.Electrochem. Soc 143, 3099 (1996)
- [16] M. Graetzel, Catech 3, 4 (1999)
- [17] F.Cao, G. Oskam y P.C. Searson, J. Phys. Chem.99,1707 (1994)
- [18] M. Matsumoto et al, Solid State Ionics 89, 263 (1996)
- [19] C.A. Fernando et al, Solar Energy Master. & Solar Cell 33, 301 (1994)
- [20] K. Tennakone et al, J. photochem. B. 38, 75 (1987)
- [21] B. O'Regan y D.T. Schwartz, Chem. Mat. 7, 1349 (1995)
- [22] B. O'Regan y D.T. Schwartz, J. Appl. Phys. 80, 4749 (1996)
- [23] K. Murakoshi et al, Chem. Lett., 471 (1997)

- [24] J.M. Rehm et al, *J.Phys. Chem.* 100, 9577 (1996)
- [25] Y. Tachibana et al, *J.Phys. Chem.* 100, 2056 (1996)
- [26] S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami y Y. Kera, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 61, 427 (2000)
- [27] C. Wen, K. Isihikawa, M. Kishima y K. Yamada, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 61, 339 (2000)
- [28] K. Tennakone, V.P.S. Perera, I.R.M. Kottegoda y G.R.R.A. Kumara, *J. Phys. D: Appl. Physics* 32, 374 (1999)
- [29] M. Okuya, K. Nakade y S. Kaneko, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 70, 425 (2002)
- [30] S. Chappel y A. Zaban, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 71, 141 (2002)
- [31] W-P Tai, K. Inoue y J-H Oh, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 71, 553 (2002)
- [32] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera y P.S.R.S. Weerasundara, *J. Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 117, 137 (1998)
- [33] G. Smestad, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 55, 157 (1998)
- [34] A. Olea, G. Ponce y P.J. Sebastián, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 59, 137 (1999)
- [35] A. Kay y M. Graetzel, *Solar Energy Mater. & solar Cell* 44, 99 (1996)
- [36] A. Kay y M. Graetzel, *J. Phys. Chem.* 97, 6272 (1993)
- [37] A. Kay, R. Humphry-Baker y M. Graetzel, *J. Phys. Chem.* 98 952 (1994)
- [38] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda y V.P.S. Perera, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1, 15 (1999)
- [39] S. Ferrere, A. Zaban y B.A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* 101, 4490 (1997)
- [40] P.V. Kamat, I. Bedja, S. Hotchandani y L.K. Patterson, *J. Phys. Chem.* 100, 4900 (1996)
- [41] D.A. Tryk, A. Fujishima y K. Honda, *Electrochimica Acta* 45, 2363 (2000)
- [42] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio y F. Pedraza, *Internacional J. Hydrogen Energy* 26, 1279 (2001)
- [43] R. Marchand, L. Brohan y M. Tournoux, *Mater. Res. Bulletin* 15, 1129 (1980)
- [44] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand y M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* 81, 78 (1989)

- [45] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki y H. Takei, J. Solid State Chem. 113, 27 (1994)
- [46] S. Begin-Colin, G. Le Caer, A. Mocellin y M. Zandona, Phil. Mag. Lett. 69, 1 (1994)
- [47] L.G. Liu, Science 199, 422 (1978)
- [48] H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegava, O. Shimomura y K. Kusaba, Science 251, 786 (1991)
- [49] J. Tang y S. Endo, J. American Ceramic Soc. 76, 796 (1993)
- [50] H.B. Weiser, W.D. Milligan y E.L. Cook, J. Phys. Chem. 45, 1227 (1941)
- [51] L.I. Bekkerman, I.P. Dobrovolskii y A.A. Ivakin, Russ. J. Inorg. Chem. 21, 223 (1976)
- [52] C.D. Grant, A.M. Schwartzberg, G.P. Smestad, J. Kowalik, L.M. Tolbert y J.Z. Zhang, J. Electroanalytical Chemistry 522, 40 (2002)
- [53] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, y S. Yanagida, Solar Energy. & Solar Cells 55, 113 (1998)
- [54] P.J. Sebastian y J. Narvaez: Photosensitive ZnCdS nanoparticles in a CdS matrix formed by high temperature sintering of ZnS and CdCl₂ in argon, Thin Solid Films, 287, 130 (1996)
- [55] A. Olea and P.J. Sebastian: (Zn,Cd)S porous layers for dye-sensitized solar cell application, Solar Energy Materials and Solar Cells 55, 149 (1998)
- [56] A. Goetzberger, C. Hebling, Solar Energy Mater. Solar Cells, Vol. 62 (2000) p. 1.
- [57] <http://www.cse.clrc.ac.uk/Groups/CMG/Misia/tio2/TiO2.html>
- [58] <http://www.nl-ind.com/kronos/>
- [59] D. Landolt, Electrochemical Society Proc. 1996, p. 160.
- [60] C. Hammond, Microscopy Handbooks 19, "Introduction to Crystallography", Oxford University Press, Royal Microscopical Society 1990.
- [61] Donald L. Smith, "Thin Film Deposition Principles and Practice", McGraw-Hill, Inc, New York, San Francisco, Sydney, Toronto, México.
- [62] <http://www.nrel.gov/measurements/contents.html>.
- [63] B. Macht, M. Turrion, A. Barkschat, P. Salvador, K. Ellmer, H. Tributsch, Solar Energy Materials & Solar Cells 73, 163 (2002)