



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS
RENOVABLES

TESIS

**“ZnO CON TRIPLE CAPA Y UNIÓN ZnO/TiO₂ PARA
APLICACIONES EN CELDAS DSSC”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN **MATERIALES
Y SISTEMAS ENERGÉTICOS RENOVABLES**

PRESENTA

M. EN C. ANDREA GUADALUPE FLOTA ROBLEDO

DIRECTOR

DR. JOEL PANTOJA ENRÍQUEZ

CO-DIRECTOR

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS AUTÓNOMA

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 05 de julio de 2024
Oficio No. SA/DIP/0497/2024
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

C. Andrea Guadalupe Flota Robledo

CVU: 768209

Candidata al Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables

Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables

UNICACH

Presente

Con fundamento en la **opinión favorable** emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado "ZnO CON TRIPLE CAPA Y UNIÓN ZnO/TiO₂ PARA APLICACIONES EN CELDAS DSSC" cuyo Director de tesis es el Dr. Joel Pantoja Enríquez (CVU: 200978) y Co-Director el Dr. Germán Pérez Hernández (CVU: 38893) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

Atentamente

"Por la Cultura de mi Raza"

Dra. Carolina Orantes García
Directora



C.c.p. Dr. José Francisco Pola Albores, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables UNICACH. Para su conocimiento.

Dra. Laura Elena Vereza Valladares, Coordinadora de Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.

Archivo/minutario.

RJAG/COG/hvb/igp/gtr

2024 Año de Felipe Carrillo Puerto
BENEMÉRITO DEL PROLETARIADO,
REVOLUCIONARIO Y DEFENSOR DEL MAYAB.



Secretaría Académica

Dirección de Investigación y Posgrado

Libramiento Norte Poniente No. 1150

Colonia Lajas Maciel C.P. 29039

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México

Tel:(961)6170440 EXT.4360

investigacionyposgrado@unicach.mx

Dedicatoria

A Dios

A mis padres: Isabel Cristina y Manuel Antonio

A mis hijos: Andrea y Luis Emilio

Agradecimientos

A la **Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas** por la oportunidad que me brindó en esta etapa de mi formación académica y profesional.

Al **Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables** por el apoyo otorgado para la realización del proyecto de investigación.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo financiero otorgado mediante su beca para cursar mis estudios de posgrado y realizar este proyecto de investigación, (Becario: No.606042).

Agradezco a las instituciones, así como a los doctores y técnicos, los cuales contribuyeron en la realización de esta tesis:

A la **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco**, A los doctores Germán Pérez Hernández y Erik Ramírez Morales por el apoyo brindado para las síntesis de los semiconductores, las caracterizaciones respectivas y por siempre apoyarme en cada proyecto.

Al **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad CDMX**, A la Dra. María de la Luz Olvera Amador por aceptarme para realizar la estancia en su laboratorio y guiarme con sus valiosos conocimientos para el depósito por Sputtering.

Al **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Mérida, Yucatán** por abrirme sus puertas para poder realizar la estancia que me permitió adquirir los conocimientos para culminar mi investigación, a los doctores Gerko Oskam y René Andrés Escalante Quijano, por aportar sus conocimientos y permitirme el uso de sus instalaciones.

Muy especialmente reconozco la paciencia, supervisión, confianza y apoyo de mi director de tesis: Dr. Joel Pantoja Enríquez que por su acertada orientación, soporte y discusión crítica me permitieron un buen aprovechamiento del trabajo realizado, además de su apoyo incondicional y amistad que en todo momento recibí.

A mis compañeros de laboratorio y amigos que me brindaron su amistad, simpatía, apoyo y ánimos durante la realización de esta tesis, por compartir conmigo muchos momentos tanto alegres como tristes y ofrecerme su ayuda cuando más la necesitaba.

Agradezco a mi familia hoy y siempre, por su comprensión y apoyo constante que en todo momento me brindaron, sin duda alguna, fueron mi fortaleza necesaria para seguir adelante.

En general, agradezco a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, con sus altas y bajas, y que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde lo más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo, sobre todo cariño y amistad.

Gracias

Resumen

Las celdas solares sensibilizadas con tinte DSSC son capaces de convertirse en una interesante alternativa para la obtención de energía a bajo costo de fabricación y generación de electricidad limpia. En el presente trabajo de investigación se describe la fabricación de dos tipos de arquitecturas de celdas solares bajo el tema: ZnO con triple capa y unión ZnO/TiO₂ para aplicaciones en celdas DSSC. Se plantearon cuatro objetivos específicos: primero, sintetizar y caracterizar ZnO y TiO₂ con diferentes tamaños de partículas por el método de hidrólisis forzada o sol-gel y microondas asistida; segundo, sintetizar y caracterizar tintes naturales (Achiote, corteza del árbol de Palo de Brasil y Taray) para utilizarlos como sensibilizadores; tercero, fabricar y caracterizar las estructuras semiconductoras de ZnO y unión ZnO-TiO₂ con triple capa (capa compacta); finalmente, fabricar y caracterizar las celdas solares sensibilizadas utilizando las estructuras y tintes desarrollados.

La combinación de dos semiconductores como son el TiO₂ y el ZnO obtenidos a través de dos métodos de síntesis: hidrólisis forzada o sol-gel y microondas asistida en el cual se obtuvieron diferentes tamaños de nanopartículas en los polvos, promovió el rendimiento en este tipo de estructuras dando como resultado mayor eficiencia y aumento en el V_{oc} . El desarrollo de una capa compacta de ZnO en las estructuras demostró que el uso de ésta podría mejorar la resistencia a la transferencia de carga y, por ende, el tiempo de vida de los electrones.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la construcción de las celdas solares y las respuestas eléctricas generadas en las mediciones de sus propiedades foto electroquímicas, se observó que presentan similitud en cuanto a una dependencia lineal en el arreglo al obtener buena captación de energía solar y su conversión foto electroquímica. En la fabricación de celdas solares sensibilizadas con dos tipos de arreglos en sus capas obtuvimos eficiencias de $\pm 3.05\%$, además, la celda con mejor desempeño tuvo un incremento en eficiencia de 4.99% en la celda de unión ZnO-TiO₂ con espesor en la capa compacta de 213 nm.

Abstract

DSSC dye-sensitized solar cells are capable of becoming an interesting alternative for obtaining energy at low manufacturing costs and generating clean electricity. In this research work, the manufacturing of two types of solar cell architectures is described under the topic: ZnO with triple layer and ZnO/TiO₂ junction for applications in DSSC cells. Four specific objectives were set: first, synthesize and characterize ZnO and TiO₂ with different particle sizes by the forced hydrolysis or sol-gel and microwave-assisted method; second, synthesize and characterize natural dyes (Achiote, bark of the Palo de Brasil tree and Taray) to use them as sensitizers; third, fabricate and characterize the semiconductor structures of ZnO and ZnO-TiO₂ junction with triple layer (compact layer); finally, manufacture and characterize the sensitized solar cells using the developed structures and dyes.

The combination of two semiconductors such as TiO₂ and ZnO obtained through two synthesis methods: forced hydrolysis or sol-gel and assisted microwave in which different sizes of nanoparticles were obtained in the powders, promoted the performance in this type of structure resulting in greater efficiency and increase in Voc. The development of a compact layer of ZnO in the structures demonstrated that its use could improve the resistance to charge transfer and, therefore, the lifetime of the electrons.

According to the results obtained in the construction of the solar cells and the electrical responses generated in the measurements of their photo-electrochemical properties, it was observed that they present similarity in terms of a linear dependence in the arrangement when obtaining good solar energy capture and its photo electrochemical conversion. In the manufacture of sensitized solar cells with two types of arrangements in their layers, we obtained efficiencies of $\pm 3.05\%$, in addition, the cell with the best performance had an increase in efficiency of 4.99% in the cell with ZnO-TiO₂ junction and compact layer thickness of 213 nm.

Contenido

Resumen	iv
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tablas	xiii
Abreviaturas y simbología	xiv
Introducción	1
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
Justificación	4
CAPÍTULO 1	6
Antecedentes	6
1.1 Celdas Solares	7
1.1.1 Celdas solares inorgánicas	7
1.1.2 Celdas solares orgánicas	8
1.1.3 Celdas solares fotoelectroquímicas	10
1.2 Desarrollo en las celdas solares sensibilizadas por tintes (DSSC)	14
1.2.1 Semiconductores nanoestructurados	14
1.2.2 Foelectrodos de películas semiconductoras óxidas	15
1.2.3 Fotosensibilizadores de tintes usados en las celdas DSSC	16
1.2.4 Capas compactas en los fotoelectrodos	17
CAPÍTULO 2	19
Fundamentos teóricos	19
2.1 Celdas solares sensibilizadas por tintes (DSSC)	20
2.2 Principio de funcionamiento	20
2.3 Estructura	23
2.3.1 Foelectrodo	24
2.3.2 Sensibilizador	25
2.3.3 Nanopartículas en las DSSC	26
2.3.4 Electrolito	41
2.3.5 Contraelectrodo	42
2.4 Efecto de la capa compacta sobre la recombinación	42
2.5 Eficiencia y rendimiento	43
CAPÍTULO 3	44

Métodos experimentales	44
3.1 Métodos de síntesis	45
3.1.1 Hidrólisis forzada o sol-gel	46
3.1.2 Microondas asistida	55
3.2 Técnicas de depósito de los semiconductores	61
3.2.1 Pulverización catódica (Sputtering)	61
3.2.2 Serigrafía (Screen printing)	64
3.3 Extracción de los tintes	67
3.4 Ensamble de las DSSC	68
3.5 Técnicas de caracterización	72
3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	72
3.5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	74
3.5.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	77
3.5.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	78
3.5.6 Espectroscopia de fotocorriente modulada en intensidad (IMPS)	80
3.5.7 Espectroscopia de fotovoltaje modulado en intensidad (IMVS)	81
3.5.8 Curva corriente-voltaje (I-V)	82
CAPÍTULO 4	84
Resultados y discusión	84
4.1 Celdas solares sensibilizadas con tintes naturales	85
4.1.1 Semiconductores TiO_2 y ZnO	86
4.1.1.1 Caracterización estructural	86
4.1.1.2 Caracterización óptica	88
4.1.1.3 Caracterización morfológica	89
4.1.2 Películas sensibilizadas con tintes	91
4.1.3 Desempeño de la DSSC	94
4.2 Celdas solares sensibilizadas con tinte N719	99
4.2.1 Semiconductor TiO_2	99
4.2.1.1 Caracterización estructural	99
4.2.1.2 Caracterización morfológica	105
4.2.1.3 Caracterización óptica	107
4.2.2 Semiconductor ZnO	109
4.2.2.1 Caracterización estructural	109
4.2.2.2 Caracterización morfológica	114
4.2.2.3 Caracterización óptica	116
4.2.3 Películas con capa compacta de ZnO	119
4.2.3.1 Determinación de espesores a partir de las propiedades ópticas	120
4.2.3.2 Caracterización estructural	122
4.2.3.3 Caracterización morfológica	126

4.2.3.4 Caracterización óptica	127
4.2.4 Desempeño de las DSSC	131
4.2.4.1 Caracterización eléctrica	131
4.2.4.2 Caracterización electroquímica	133
Conclusiones	139
Referencias bibliográficas	144

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 Progreso de la tecnología para celdas solares. Fuente: National Center for Photovoltaics, 2019.</i>	9
<i>Figura 1.2 Estructura general de porfirina con las posiciones disponibles para añadir cadenas. Fuente: Journal of Photochemistry and Photobiology 2019.</i>	16
<i>Figura 2.1 Diagrama de energías en DSSC. Fuente: Revista divulgativa Encuentros en la Biología 2015.</i>	23
<i>Figura 2.2 Esquema típico de una DSSC.</i>	24
<i>Figura 2.3 a) ZnO en su forma cristalina zinc blenda y b) ZnO en su forma cristalina de wurtzita. Fuente: Ling Wang Z. (2004).</i>	28
<i>Figura 2.4 Fases cristalinas del TiO₂, a) Anatasa, b) Rutilo y c) Brookita. Fuente: https://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr_es/Becas-Prieto</i>	30
<i>Figura 2.5 Diagrama general del proceso de Hidrólisis forzada o Sol-gel.</i>	31
<i>Figura 2.6 Molécula dipolar alineándose cuando se aplica un campo eléctrico oscilante. Fuente: Síntesis de nanocomposites de M/ZnO por irradiación de microondas, Ruiz Peralta M. L. (2012).</i>	35
<i>Figura 2.7 Diferentes mecanismos de polarización, reordenamiento de las cargas al aplicar un campo eléctrico. Fuente: Mingos D.M.P; Baghurst, D., Chem Soc. Rev. (1991).</i>	38
<i>Figura 2.8 Impresora de pantalla plana para serigrafía. Fuente: https://www.atma.com</i>	38
<i>Figura 2.9 Proceso de Pulverización catódica o Sputtering. Fuente: https://www.flubetech.com/pvd</i>	39
<i>Figura 2.10 Equipo de pulverización catódica y sistema de deposición. Fuente: Adachi H. & Wasa K., (2012)</i>	40
<i>Figura 3.1 Diagrama del proceso de la síntesis de TiO₂.</i>	47
<i>Figura 3.2 Dispersión de la solución A y B de la síntesis de TiO₂. a) Solución A, b) Goteo lento de solución B</i>	48
<i>Figura 3.3 Etapa de evaporación, a) Mezcla de TiO₂ en baño maría, b) Gelación (Xerogel) y c) Pulverización</i>	50
<i>Figura 3.4 Diagrama del proceso de la síntesis de ZnO</i>	51
<i>Figura 3.5 Preparación de las soluciones precursoras, a) Solución A y B) Solución B</i>	52
<i>Figura 3.6 Integración y dispersión de las soluciones A y B.</i>	53
<i>Figura 3.7 Formación del ZnO</i>	55
<i>Figura 3.8 Reactor Microwave Reaction System SOLV Anton Paar</i>	56

<i>Figura 3.9 Preparación del reactor, a) Vasos de presión abiertos y b) Colocación de los vasos de presión en el rotor o carrusel del reactor.</i>	56
<i>Figura 3.10 Tubos de ensayo con el sólido en la parte inferior.</i>	58
<i>Figura 3.11 Rotor del equipo de microondas asistida, a) Vasos de presión y b) Ensamble de los vasos de presión</i>	59
<i>Figura 3.12 Sistema Sputtering</i>	61
<i>Figura 3.13 Capas depositadas de ZnO depositadas por Sputtering</i>	64
<i>Figura 3.14 Equipo de screen printing (serigrafía)</i>	65
<i>Figura 3.15 Rampa de sinterizado</i>	66
<i>Figura 3.16 a) Películas mesoporosas de TiO₂/ ZnO y b) Películas mesoporosas de ZnO</i>	67
<i>Marcador no definido.</i>	
<i>Figura 3.17 a) Semillas de achiote, b) Corteza del palo de Brasil y c) Corteza del taray</i>	69
<i>Figura 3.18 a) Sensibilización de las películas mesoporosas de TiO₂/ ZnO y ZnO (con triple capa) y b) Películas sensibilizadas con N-719</i>	70
<i>Marcador no definido.</i>	
<i>Figura 3.19 a) Contraelectrodo en el molde y b) Contraelectrodos perforados</i>	69
<i>Figura 3.20 Contraelectrodos con platino</i>	70
<i>Figura 3.21 Esquema del ensamblado</i>	71
<i>Figura 3.22 Proceso de ensamblado de las celdas</i>	71
<i>Figura 3.23 Celdas ensambladas</i>	72
<i>Figura 3.24 Difracción de Bragg por planos cristalinos</i>	73
<i>Figura 3.25 Equipo de medición de difracción de rayos X (RIGAKU modelo ULTIMA IV)</i>	74
<i>Figura 3.26 Espectrofotómetro marca Shimadzu modelo 3600</i>	76
<i>Figura 3.27 Equipo de espectroscopia de impedancia electroquímica</i>	79
<i>Figura 3.28 Descripción general de la configuración experimental de la medición por IMPS</i>	80
<i>Figura 3.29 Descripción general de la configuración experimental de la medición por IMVS</i>	81
<i>Figura 3.30 Curva I-V de una celda solar</i>	82
<i>Figura 3.31 Equipo de medición curva I-V</i>	83
<i>Figura 4.1 Difractograma de Rayos X de a) TiO₂ y b) ZnO obtenidos por el método de sol-gel</i>	100
<i>Figura 4.2 Gráfico (ahv)² vs hv del TiO₂ y b) ZnO</i>	102
<i>Figura 4.3 Imágenes 2D, 3D e histograma de las películas de TiO₂ (a, c, e) y ZnO (b, d, f)</i>	105
<i>Figura 4.4 Espectros de absorción UV-Vis de tres tintes diferentes: a) Tintes depositados en una película delgada de TiO₂ y b) Tintes depositados en una película delgada de ZnO</i>	105

Figura 4.5 Espectro FTIR de tintes adsorbidos sobre la película de TiO_2	106
Figura 4.6 Espectro FTIR de tintes adsorbidos sobre la película de ZnO	108
Figura 4.7 Diagrama de nivel de energía para TiO_2 , ZnO , tintes de achiote, Palo de Brasil, Taray y electrolito I^-/I_3^-	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.8 Características J-V de las DSSC, a) Curvas J-V del dispositivo basado en TiO_2 y b) Curvas J-V del dispositivo basado en ZnO	109
Figura 4.9 Espectros IPCE de DSSC, Curvas IPCE de los dispositivos basados en TiO_2 y ZnO	112
Figura 4.10 Patrón de difracción de polvos de TiO_2 con diferentes tiempos de agitación	114
Figura 4.11 Patrón de difracción de polvos de TiO_2 con diferentes potencias	115
Figura 4.12 Comparativo entre los parámetros de red en los dos métodos de síntesis para el TiO_2	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.13 Imágenes SEM de los polvos de TiO_2 por sol-gel: a) 1h, b) 1 día, c) 2 días, d) 3 días, e) 4 días y f) 5 días	117
Figura 4.14 Imágenes SEM de los polvos de TiO_2 por microondas asistida: a) 200w, b) 300w, c) 400w, d) 500w, e) 600w y f) 700 w	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.15 Variación de brechas de energía del TiO_2 , a) sol-gel y b) microondas asistida	119
Figura 4.16 Patrón de difracción de polvos de ZnO con diferentes tiempos de agitación	122
Figura 4.17 Patrón de difracción de polvos de ZnO con diferentes potencias	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.18 Comparativo entre los parámetros de red en los dos métodos de síntesis para el ZnO a) Tiempos de agitación y b) Potencias de depósito	128
Figura 4.19 Imágenes SEM de los polvos de ZnO por sol-gel: a) 30 min, b) 1h, c) 1h 30 min, d) 2h y e) 2h 30 min	129
Figura 4.20 Imágenes SEM de los polvos de ZnO por microondas asistida: a) 200w, b) 300w, c) 400w, d) 500w y e) 700w	134
Figura 4.21 Variación de brechas de energía del ZnO , a) sol-gel y b) microondas asistida	136
Figura 4.22 Tamaños de partículas obtenidos en el análisis LDS	137
Figura 4.23 Patrones de difracción de películas con capa compacta de ZnO depositado por Sputtering con diferentes espesores	138
Figura 4.24 Imágenes SEM de las películas de ZnO con capa compacta depositada por Sputtering: a) 57 nm, b) 115 nm, c) 155 nm, d) 213 nm y e) 254 nm.	138
Figura 4.25 Espectroscopia UV-Vis de las películas de ZnO con capa compacta y brecha energética	138
Figura 4.26 Índice de refracción con respecto al espesor de las películas de ZnO	138

<i>Figura 4.27</i>	<i>Espesores de la capa compacta con respecto a la brecha de energía</i>	138
<i>Figura 4.28</i>	<i>Gráfica J-V de celdas solares sensibilizadas con tintes</i>	138
<i>Figura 4.29</i>	<i>Gráficos de Nyquist de espectros de impedancia obtenidos para a) ZnO/TiO₂/ZnO-115 nm, b) ZnO/ZnO/ZnO-213 nm, c) ZnO/ZnO/ZnO-213 nm y d) ZnO/TiO₂/ZnO-213 nm</i>	138
<i>Figura 4.30</i>	<i>a) C_U vs Voc y b) R_{ct} vs Vo, curvas obtenidas de las mediciones de EIS de las DSSC</i>	138
<i>Figura 4.31</i>	<i>a) Tiempo de vida útil obtenido de EIS vs voc, b) Tiempo de vida útil obtenido de IMVS vs voc para las DSSC</i>	138
<i>Figura 4.32</i>	<i>a) Curvas de intensidad de luz vs D_n para las DSSC</i>	138

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1 Relación entre los componentes de una celda DSSC y la fotosíntesis.</i>	20
<i>Tabla 2.2 Constantes dieléctricas y valores del factor de disipación de algunos solventes relevantes. Fuente: Nucher M., Ondruschka B., Bonrath W., y Gum A., Green. Chem. (2004).</i>	37
<i>Tabla 3.1 Características de los reactivos y cantidades para síntesis de TiO₂</i>	46
<i>Tabla 3.2 Variaciones en la síntesis de TiO₂ por el método de sol-gel</i>	49
<i>Tabla 3.3 Características de los reactivos y cantidades para síntesis de ZnO por sol-gel</i>	50
<i>Tabla 3.4 Variaciones en la síntesis de ZnO por el método de sol-gel</i>	54
<i>Tabla 3.5 Variaciones en la síntesis de TiO₂ por el método de microondas asistida</i>	57
<i>Tabla 3.6 Condiciones para el proceso de secado del TiO₂</i>	58
<i>Tabla 3.7 Variaciones en la síntesis de ZnO por el método de microondas asistida</i>	60
<i>Tabla 3.8 Condiciones para el proceso de secado del ZnO</i>	60
<i>Tabla 3.9 Características del vidrio conductor TEC 10</i>	62
<i>Tabla 3.10 Parámetros y condiciones en el depósito de la capa compacta de ZnO</i>	63
<i>Tabla 4.1 Parámetros de red del TiO₂ y ZnO obtenidos por el método sol-gel</i>	101
<i>Tabla 4.2 Identificación de grupos funcionales a partir de los espectros FTIR del TiO₂ y TiO₂ sensibilizado con tinte</i>	103
<i>Tabla 4.3 Identificación de grupos funcionales a partir de los espectros FTIR del ZnO y ZnO sensibilizado con tinte</i>	110
<i>Tabla 4.4 Parámetros fotovoltáicos de las DSSC</i>	113
<i>Tabla 4.5 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de TiO₂</i>	125
<i>Tabla 4.6 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de TiO₂ por microondas asistida</i>	¡Error! Marcador no definido.
<i>Tabla 4.7 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de ZnO por sol-gel</i>	121
<i>Tabla 4.8 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de ZnO por microondas asistida</i>	132
<i>Tabla 4.9 Espesor de las muestras obtenido de las propiedades ópticas</i>	132
<i>Tabla 4.10 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de las películas con capa compacta de ZnO</i>	132
<i>Tabla 4.11 Parámetros de las DSSC fabricadas con diferentes estructuras y espesores</i>	132

Abreviaturas y simbología

ZnO	<i>Óxido de zinc</i>
TiO₂	<i>Dióxido de titanio</i>
Voc	<i>Voltaje de circuito abierto</i>
XRD	<i>Difracción de rayos X</i>
UV-Vis	<i>Ultravioleta-Visible</i>
EIS	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica</i>
IMPS	<i>Espectroscopia de fotocorriente de intensidad modulada</i>
IMVS	<i>Espectroscopia de voltaje de intensidad modulada</i>
I-V	<i>Corriente-voltaje</i>
I₃⁻	<i>Triyoduro</i>
SnO₂/F	<i>Dióxido de estaño dopado con flúor</i>
DSSC	<i>Celda solar sensibilizada con tinte</i>
I⁻	<i>Yoduro</i>
N719	<i>Tinte Di-tetrabutylammonium cisbis (isothiocyanato) bis (2,2' – bipyridyl-4,4' –dicarboxylato) ruthenium (II)</i>
Al₂O₃	<i>Óxido de aluminio (III)</i>
SnO₂	<i>Dióxido de estaño</i>
Nb₂O₅	<i>Pentóxido de niobio</i>
SrTiO₃	<i>Titanato de estroncio</i>
ZnSnO₄	<i>Sulfato de zinc</i>

TiCl₄	<i>Cloruro de titanio</i>
HOMO	<i>Orbital ocupado de más energía</i>
LUMO	<i>Orbital no ocupado de más baja energía</i>
Pt	<i>Platino</i>
COOH	<i>Ácidos carboxílicos</i>
-HSO₃	<i>Sulfito ácido</i>
-H₂PO₃	<i>Ácido fosfórico</i>
OH	<i>Hidróxido</i>
MgO	<i>Óxido de magnesio</i>
Zn₂SnO₄	<i>Estanato de zinc</i>
Zn²⁺	<i>Ion zinc</i>
O⁻²	<i>Óxido</i>
TiO₆	<i>Titanato</i>
GHz	<i>Gigahercio, equivalente a 10⁹ Hz</i>
DC	<i>Corriente continua</i>
ROH	<i>Grupo funcional alquilo</i>
(Zn (Ac)₂-H₂O)	<i>Acetato de zinc dihidratado</i>
Zn(OH)²⁻₄	<i>Hidróxido de sodio</i>
Rpm	<i>Revoluciones por minuto</i>
FTO	<i>Óxido de estaño dopado con flúor</i>
H₂PtCl₆	<i>Ácido cloroplatínico</i>
Lil	<i>Yoduro de litio</i>
GuSCN	<i>Tiocianato de guanidina</i>
I₂	<i>Diyodo</i>
SPI	<i>Serial Peripheral Interface, bus de interfaz de periféricos serie</i>
SEM	<i>Microscopia electrónica de barrido</i>
LDS	<i>Dispersión de luz dinámica</i>
CA	<i>Corriente alterna</i>
P_{máx}	<i>Potencia máxima</i>
Z'	<i>Valor real de impedancia</i>
Jsc	<i>Densidad de corriente de corto circuito</i>
D	<i>Eficiencia</i>

Introducción

En la actualidad, la disponibilidad de recursos como los minerales y combustibles fósiles, especialmente el petróleo y el gas son la columna vertebral de la economía y crecimiento de un país. La búsqueda de energía barata y limpia avanzó hacia la revisión de las fuentes renovables [1].

La energía solar es una solución prometedora por su abundancia, limpieza, seguridad y mayor valor económico que permite la generación de energía en áreas rurales más remotas [2]. Es la fuente más disponible en la tierra; ésta recibe alrededor de 174 (10^3 TW) de radiación solar por año, mientras que el consumo total de energía global en un año son 15 TW (15 TW=80 min) [1]. En los últimos años, la energía renovable que más desarrollo ha experimentado es la energía solar fotovoltaica; para utilizarla se requiere un dispositivo que absorba la luz del sol y la convierta en energía eléctrica [3]. Las celdas solares son dispositivos capaces de proveer una solución a la demanda energética a pesar de los altos costos de producción y las bajas eficiencias de generación de energía debido a que el sol es una fuente inagotable de energía.

Actualmente, las celdas solares se han clasificado en tres generaciones: la primera generación está basada en silicio, son las que dominan el mercado comercial, no obstante, su costo de fabricación es muy alto; en la segunda generación se encuentran las celdas de películas delgadas con eficiencias muy prometedoras, y en la categoría de tercera generación se engloban aquellas celdas que han sido desarrolladas recientemente con nuevos materiales. Estas últimas se caracterizan por prometer costos de producción bajos en un futuro industrial y aunque su eficiencia es baja a comparación con la primera generación, su estudio resulta atractivo en el análisis costo/beneficio [4].

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) inventadas por O'Regan y Grätzel en 1991 se caracterizaron por tener un tinte adsorbido en una película semiconductor, representando una alternativa por su bajo costo y proceso de fabricación ambientalmente amigable. La eficiencia de la celda fue de 7.1% [4], lo cual despertó el interés científico ya que todos sus componentes pueden ser optimizados, los materiales no requieren de controles estrictos de pureza y sus procesos de fabricación son sencillos y poco costosos. Dentro de los trabajos perpetrados anteriormente, *Fan et al.*, reportó que el tamaño de las partículas es fundamental para reflejar y captar la luz incidente que atraviesa la película del fotoánodo [5]. Así también, se han estudiado diferentes modificaciones del electrodo de trabajo, lo que ha consistido en obtener el TiO_2 modificado con otros semiconductores como SnO_2 , MgO , ZnO y NiO [6]. Por todo lo mencionado anteriormente, optimizar cada uno de los componentes de este tipo de celdas ha sido considerado uno de los caminos más efectivos para incrementar su eficiencia ya que se ha demostrado que el uso de diferentes elementos o técnicas ayudan con este propósito.

La finalidad de este trabajo de investigación es lograr un aumento en la eficiencia empleando las estructuras propuestas, es decir, la capa compacta (bloqueo) y los semiconductores ZnO/TiO_2 nanoestructurados para optimizar el desempeño de la celda, los elementos subsecuentes de la celda se manejaron con valores establecidos. Específicamente, se realizó el diseño y fabricación de celdas solares sensibilizadas con tintes naturales y comerciales, formadas por estructuras de tres capas en donde una de ellas es compacta (bloqueo) y las subsecuentes son mesoporosas con diferentes tamaños de partículas. Se utilizaron los métodos de síntesis sol-gel y microondas asistida para la obtención de las partículas de los semiconductores; la técnica de depósito para la capa compacta fue por pulverización catódica y las capas mesoporosas por serigrafía, respectivamente.

Objetivo General

Desarrollar celdas solares DSSC con triple capa y capa compacta utilizando ZnO y TiO₂, e investigar su impacto en la eficiencia de conversión de la radiación solar a energía eléctrica.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar ZnO y TiO₂ por el método de hidrólisis forzada o sol-gel y microondas asistida, variando el tamaño de partículas.
2. Sintetizar y caracterizar tintes naturales para su uso como sensibilizadores.
3. Fabricar y caracterizar películas de ZnO y TiO₂ con triple capa y capa compacta
4. Fabricar y caracterizar celdas DSSC basadas en las estructuras ZnO-TiO₂, sensibilizadas con tintes naturales y N719.

Justificación

En el presente trabajo se desarrollaron celdas solares sensibilizadas con tintes naturales y comerciales utilizando dos tipos de estructuras con el objetivo de mejorar sus propiedades en la eficiencia de conversión. El proponer los tipos de estructuras radica en uno de los principales problemas técnicos que se ha presentado en este tipo de celdas como son: recombinación en la interface entre el SnO_2/F y el electrolito oxidado I_3^- a través de la película mesoporosa y el colorante oxidado, por otra parte, se ha observado también que la mayoría de los tintes usados en las DSSC no absorben en su totalidad el rango de luz (rojo-infrarrojo). Actualmente es investigado el uso de una capa de bloqueo, es decir, una capa compacta cuya finalidad sea mejorar o minimizar los efectos de recombinación en la interface que se traduce en un aumento considerable de la eficiencia de este tipo de dispositivos; como capa compacta, se propone el ZnO depositado por Sputtering además de que contribuirá a la adhesión del material poroso sobre la superficie, subsecuentemente se colocarán por serigrafía o printing capas de ZnO y TiO_2 de diferentes tamaños de partículas que sirvan como reflejantes, de esta manera la luz tendrá más oportunidades para absorberse, resultando un aumento en la corriente.

Se propone el uso de ZnO y TiO_2 como semiconductores siendo este último el más utilizado, aunque también el ZnO resalta como una alternativa muy prometedora. Estos materiales se eligieron por las características que han presentado de acuerdo a estudios recientes, tienen un área superficial grande para facilitar la adsorción de una buena cantidad de moléculas del tinte sensibilizador de luz, son transparentes en la región visible del espectro para minimizar la pérdida de los fotones incidentes, tienen una alta movilidad electrónica para el transporte eficiente de electrones, por mencionar algunas de éstas [7].

Se desarrollaron tintes derivados de compuestos orgánicos: achiote, cortezas de árboles de palo de Brasil y taray, para ser utilizados como sensibilizadores junto con

el tinte comercial N719 (complejos de rutenio) en las DSSC. Los sensibilizadores a base de rutenio son los más utilizados, debido a que su estado excitado tiene un tiempo de vida más largo y es químicamente estable, además de poseer un amplio rango de absorción de energía, en cual en ciertos compuestos va desde la región ultravioleta (UV) en 300 nm hasta la región del infrarrojo (IR) cercano en 800 nm, pero presentan el inconveniente del elevado costo, es por ello, que se estudiaron otras alternativas investigando tintes con características similares.

Los métodos y técnicas empleados en este trabajo para realizar las DSSC tienen diversas ventajas con respecto al de las celdas de generaciones anteriores, no se requiere de una infraestructura de alto costo con equipos e instrumentos muy sofisticados, aunado a que son fáciles de implementar, por todo lo mencionado anteriormente, la construcción de este tipo de celdas así como su mantenimiento es más sencillo, se manufacturan con materiales baratos que no necesitan ser purificados exhaustivamente y se pueden fabricar a muy bajos costos.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Celdas Solares

El término celda solar se utiliza para referirse a un dispositivo que genera electricidad a partir de la luz solar. Las celdas solares pueden describirse como fotovoltaicas o celdas solares incluso cuando la fuente de luz es artificial. La primera celda solar fue construida en 1883 por Charles Fritts, tenía una eficiencia del 1%, desde entonces han ido evolucionando [8]. Existen dos tipos principales: dispositivos de estado sólido y electroquímicos (líquido) [9].

La acción de todas las celdas fotovoltaicas puede ser descrita en dos principales pasos: absorción de luz y excitación electrónica, y separación de carga y transporte de electrones [10]. Estas acciones se realizan con diferentes mecanismos en celdas de estado sólido y electroquímicas.

1.1.1 Celdas solares inorgánicas

El uso de celdas solares inorgánicas se inició a mediados de los años 1950 y progresó gracias al anhelo de ser menos dependientes del petróleo [11]. Éste tipo de celdas son la tecnología fotovoltaica más eficiente en la actualidad, se han encontrado diversas aplicaciones en el sector residencial, comercial e industrial.

En función de la estructura del dispositivo se pueden distinguir dos tipos de arquitecturas: celdas de unión y celdas multiunión. En ambos casos, la capa activa se basa en la unión de un material de tipo p con otro de tipo n ; cada par $p-n$ produce corriente eléctrica como respuesta a la absorción de una determinada longitud de onda del espectro solar. Para dispositivos de unión simple de silicio cristalino, las eficiencias máximas alcanzadas son del orden de un 20-25% (dispositivos comerciales producidos por SunPower alcanzan 22%) [12], debido a que sólo disponen de una unión $p-n$ capaz de absorber únicamente a una determinada longitud de onda. Por el contrario, las eficiencias para los sistemas multiunión están

por encima de 40% [13], ya que pueden producir corriente eléctrica a partir de múltiples longitudes de onda, lo que aumenta la eficiencia de conversión de la energía luminosa en energía eléctrica. Estos dispositivos, a pesar de presentar unas eficiencias de conversión de energía muy altas, suelen tener unos protocolos de fabricación que requieren el uso de altas temperaturas y necesitan grandes cantidades de material, lo que los hace económicamente inviables para su comercialización. Actualmente, el silicio es el material dopado más estudiado y empleado para la fabricación de celdas. La mayor eficiencia de este dispositivo se basa en silicio monocristalino, que produce una eficiencia máxima de 40% [14], sin embargo, estos dispositivos requieren de materiales con alta pureza y laboriosas técnicas de encapsulación, por lo tanto, el costo por voltio generado es alto. Se han desarrollado alternativas de menor costo utilizando silicio policristalino o amorfo como material semiconductor, que producen eficiencias de 20% y 13%, respectivamente [15]. Hasta hoy en día, estas celdas alcanzan los récords de eficiencia, las cuales tienen costos elevados en su producción, por lo tanto, son fabricadas a pequeña escala.

1.1.2 Celdas solares orgánicas

Debido a los inconvenientes de los paneles solares basados en materiales inorgánicos, durante los últimos años, tanto los científicos como la industria del sector, se han centrado en obtener nuevos dispositivos basados en materiales accesibles, y con un coste competitivo que sean viables para su comercialización. Dichos sistemas son los paneles solares basados en materiales orgánicos "*Organic Photovoltaics*" (OPVs). Estas celdas solares empezaron a desarrollarse a partir de 1990, y se comenzaron a estudiar con la finalidad de reducir el costo de elaboración de celdas solares inorgánicas de silicio; están basadas en un nuevo material orgánico en el que se destacan los polímeros. Las celdas fotovoltaicas orgánicas se benefician del bajo costo de los semiconductores orgánicos así como del posible diseño de diversas formas y arquitecturas que permite la flexibilidad de estos

materiales [16] [17]. Las nuevas tecnologías y materiales para la fabricación de celdas solares orgánicas abren la posibilidad de desarrollar productos con procesos de fabricación medioambientales más sostenibles, con una amplia variedad de aplicaciones [18]. Estas celdas se basan generalmente en dos materiales, un donador de electrones (material de transporte de huecos) y un aceptor de electrones (material de transporte de electrones), que se intercalan entre electrodos de función de trabajo diferente [19]. A pesar de los inconvenientes, el progreso de la tecnología en celdas solares orgánicas en los últimos años ha sido excelente, con un incremento en la eficiencia del 1% al 18.5% como se evidencia en la Figura 1.1. [20]. Sin embargo, su comercialización en la actualidad está frenada por la moderada estabilidad y bajas eficiencias obtenidas, así como por la baja absorción de luz que presentan en la zona del infrarrojo, dejando sin aprovechar una parte importante del espectro.

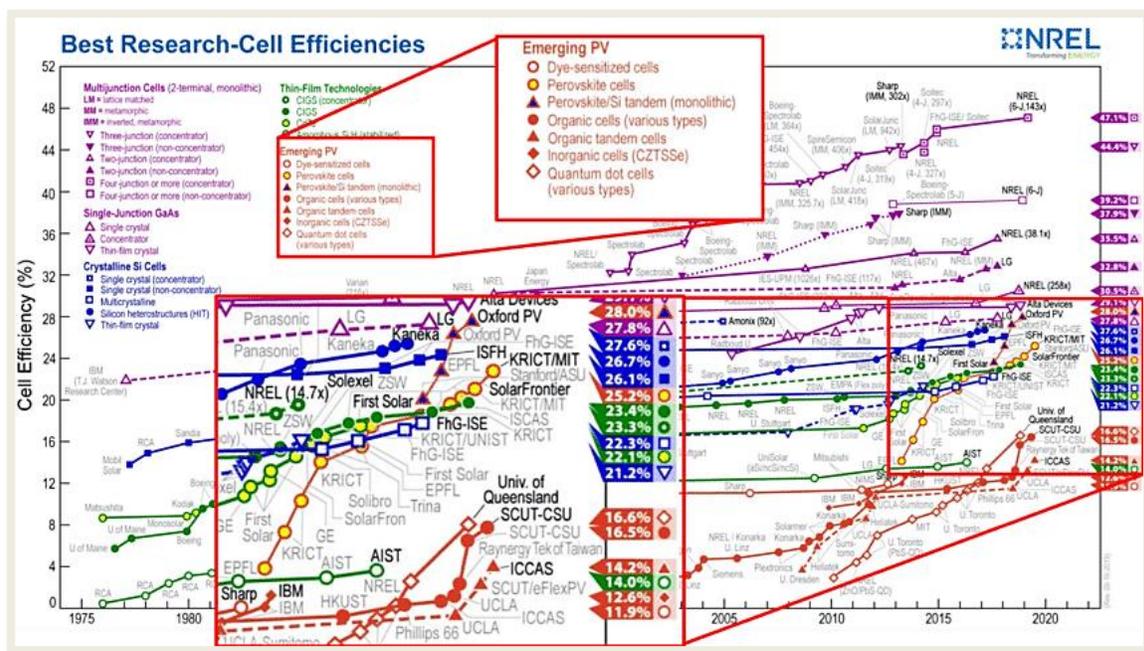


Figura 1.1 Progreso de la tecnología para celdas solares. Fuente: National Center for Photovoltaics, 2019.

1.1.3 Celdas solares fotoelectroquímicas

Las celdas solares fotoelectroquímicas están basadas en un fotoánodo semiconductor y un cátodo metálico inmersos en una disolución de electrolito. Este tipo de sistemas permiten generar energía eléctrica, además de algún producto químico de interés a partir de la luz, mediante una reacción electroquímica inducida por el efecto fotoeléctrico. Con el empleo de este tipo de dispositivos, se puede conseguir la generación de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua o la reducción de CO₂. Un ejemplo de este tipo de sistemas son las celdas solares sensibilizadas por colorante o celdas de Grätzel, su inventor y principal promotor; creadas en un laboratorio en Lausanne, Suiza [21].

Estas celdas tienen el potencial de ser producidas con valores más económicos que las celdas existentes en el mercado gracias al bajo costo de la materia prima y sus bajos requerimientos de manufactura, además, son una variante dentro de las celdas solares orgánicas. La diferencia más importante de las celdas de Grätzel al compararlas con las celdas convencionales es la división de los pasos de la absorción de la luz solar, este es realizado por un colorante, y la separación de los pares electrón-hueco que normalmente son realizados ambos por el mismo semiconductor. Esta división de trabajos permite la optimización de ambos pasos por separado y, al menos en teoría, una mayor eficiencia de la celda. Al utilizar celdas fotoelectroquímicas se logró alcanzar eficiencias de 15-17% en la conversión fotovoltaica [22, 23]. Sin embargo, la aplicación a gran escala de esta interfaz como alternativa energética no fue posible, ya que los semiconductores idóneos para el aprovechamiento de la energía solar suelen degradarse con relativa rapidez en contacto con electrolitos. Los electrolitos no acuosos resultan más estables, pero disminuye con ellos sensiblemente la eficiencia de las celdas. Los óxidos semiconductores resultan ser mucho más resistentes a la corrosión, pero, por presentar una banda prohibida ("gap") relativamente ancha, sólo aprovechan una parte muy pequeña del espectro solar [24, 25].

1.1.3.1 Celdas sensibilizadas por tintes

El uso de la sensibilización con tintes fue limitado y bastante infructuoso hasta 1991, cuando Grätzel desarrolló una celda solar constituida por un electrodo de trabajo mesoporoso; publicó un artículo acerca de la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorantes, en el cual empleaba una capa delgada de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), que fue recubierta por una monocapa de tinte para facilitar la absorción de fotones, así también para disminuir la energía para la excitación de electrones a la banda de conducción. La eficiencia de este tipo de celdas, empleando electrolito redox líquido como el yodato (par redox I^-/I_3^-), está en el rango de 7.1-7.9% usando un simulador de luz solar [26].

El primer reporte en donde se utilizó un electrolito de polímero en gel para una DSSC fue por Cao *et al.* en 1995; utilizaron poliacrilonitrilo, etilen carbonato, propilen carbonato y acetonitrilo para la fabricación del electrolito, cargado con sales de yodo como par redox, obteniendo una eficiencia del 4.4% [27]. En el 2007, Lan *et al.* realizaron un electrolito a base de poliácido acrílico-polietilenglicol, el cual fue cargado para que contuviera una solución redox a base de yodo en bitirolactona, con la utilización de este electrolito obtuvieron una eficiencia máxima de 3% [28]. Los polímeros han sido considerados tradicionalmente como aislantes de la corriente eléctrica. Sin embargo, desde el descubrimiento de Shirakawa, Heeger y MacDiarmid de que el poliacetileno no puede aumentar su conductividad eléctrica con el dopaje de vapores de halógenos, se ha realizado un gran esfuerzo a hacer nuevos polímeros intrínsecamente conductores y/o mejorar las propiedades de los materiales poliméricos conductores [29]. El polímero conductor que ha sido ampliamente estudiado por diversos investigadores es la polianilina, en 2011. Yavus *et al.* sintetizaron compuestos polianilina/quitosano en un medio ácido, obteniendo una interacción química, y teniendo una conductividad eléctrica en el orden de los semiconductores [30].

En el 2002, Wang *et al.* utilizaron un polisacárido natural glucomanano de konjac como polímero en una matriz de un electrolito en gel con CdS para celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos. Y con su utilización obtuvieron una conversión de energía del 4% [31]. En el 2015, Jayaweera *et al.* sintetizaron un polielectrolito quasi-sólido, a base de poliacrilonitrilo plastificado, para su utilización como electrolito gel para celdas solares obteniendo una eficiencia del 4.1%. En ese mismo año, Bella *et al.*, propuso un bipolímero derivado de algas marinas, que se somete a un proceso de carboxilación selectiva para mejorar sus propiedades de transporte. Posteriormente, se ajustó la cantidad de sales de yodo, y la más alta conductividad iónica medida para un electrolito a base de un biopolímero se alcanzó utilizando la k-carrejenina ($5.53 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). Este material sintetizado como un electrolito gel, logró obtener una eficiencia del 2.06% [32].

En el 2017, Prakash *et al.* obtuvieron un 3.13% de eficiencia en una celda sensibilizada con $\text{ZnT}(\text{Mes})\text{P}(\text{CN-COOH})$, sin embargo, sólo lograron aumentar este valor hasta un 5.35% al combinar la sensibilización sobre partículas de TiO_2 con el colorante N3. Por su parte, Kotteswaran *et al.*, emplearon porfirinas con grupos donadores de electrones, y se comparó frente a la eficiencia obtenida utilizando N719 para sensibilizar partículas de TiO_2 , logrando obtener hasta un 3.2% de eficiencia con el sensibilizador SKPor-1, frente a un valor de 3.4% obtenido con el colorante N719, debido a que este colorante posee grupos dimetilaminofenil en su estructura. Un año después, Mehmood *et al.* emplearon películas delgadas de TiO_2 /Grafeno sensibilizadas con N719 y el colorante orgánico RK-1, logrando obtener un 9.45% de eficiencia en el mejor sistema [33]. Fue en el 2019 cuando Aksoy *et al.* sintetizaron partículas de ZnO a través del método hidrotermal asistido por microondas, dichas partículas fueron utilizadas para la fabricación de DSSC variando el tiempo de sensibilización con N719, logrando obtener un 0.64% de eficiencia [34].

Actualmente se encuentran en desarrollo para mejorar las eficiencias, optimizando cada uno de sus componentes para poder integrarlos y obtener un desempeño óptimo para su comercialización.

1.1.3.2 Celdas de perovskita

Este tipo de celdas pertenecen a la tercera generación. La primera celda solar de perovskita fue la construida por Miyasaka *et al.* en 2009, en la cual reemplazaron a los colorantes orgánicos por películas delgadas de perovskita obteniendo eficiencias de tan solo 3.8% [35]. Este trabajo fue profundizado por Park *et al.* en 2011 quienes sintetizaron nanopartículas de MAPI obteniendo dispositivos con una PCE máxima de 6.5%, no obstante, las nanopartículas sintetizadas por este grupo de trabajo tendían a disolverse en el electrolito líquido en cuestión de minutos, haciendo difícil la reproducción y medición de los dispositivos [36].

Esta problemática fue resuelta por trabajos simultáneos de los grupos de investigadores de Grätzel y Snaith en 2012 al sustituir los electrolitos líquidos por materiales transportadores de huecos sólidos del compuesto Spiro-OMeTAD, usado previamente en celdas solares de Grätzel de estado sólido [35]. Esta modificación a la celda para hacer un dispositivo totalmente de estado sólido utilizando el Spiro-OMeTAD como HTM registró una PCE de 9.7%. Otro descubrimiento de igual trascendencia fue realizado por Snaith *et al.*, quienes reemplazaron el material transportador de electrones o ETM por sus siglas en inglés (*electron transport material*) mesoporoso de TiO_2 por nanopartículas mesoporosas inertes de Al_2O_3 , incapaces de transportar carga, esta arquitectura tuvo una eficiencia aún mayor de 10.9%, a través de este trabajo se demostró que los materiales de perovskitas no solamente son buenos materiales fotoabsorbentes sino también semiconductores de alta calidad, capaces de transportar electrones.

Tiempo después, el grupo de trabajo de Etgar *et al.*, encontró que los materiales de perovskita además de ser capaces de transportar electrones también son capaces de transportar huecos [37]. Existen numerosas investigaciones las cuales han contribuido al incremento de la eficiencia de los dispositivos en donde a la fecha un 25.2% [20] es el récord de eficiencia certificada por el NREL para celdas solares de perovskitas.

1.2 Desarrollo en las celdas solares sensibilizadas por tintes (DSSC)

Actualmente existe una investigación de materiales activos, es decir, principales componentes en este tipo de dispositivos. En esta sección, los materiales aplicados se presentan primero subsecuentemente de una discusión de mejoras deseables.

1.2.1 Semiconductores nanoestructurados

Generalmente, los semiconductores empleados en estos dispositivos son óxidos metálicos con valores de “*bandgap*” elevados que oscilan entre 3,0 y 3,2 eV, capaces de absorber únicamente la luz UV del espectro solar [38]. El semiconductor más empleado es el TiO_2 , aunque se han evaluado otros óxidos metálicos de tipo ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , SrTiO_3 , ZnSnO_4 , presentando mayor movilidad que el óxido de titanio. Sin embargo, las mejores eficiencias se han conseguido con el TiO_2 que además cuenta con varias ventajas adicionales: baja toxicidad, gran área superficial, alta estabilidad térmica y química, buena propiedad optoelectrónica, menor coste y fácil accesibilidad [39].

Otro tipo de semiconductor también ampliamente empleado en la fabricación de celdas solares de este tipo es el óxido de zinc (ZnO), ya que cuenta con un valor de band gap de 3.37 eV, presenta características similares al TiO_2 , como su baja toxicidad y la capacidad de poder anclarle diferentes grupos funcionales, entre ellos el grupo carboxilo [40]. Tanto el TiO_2 como el ZnO , son semiconductores tipo n, aunque también se ha estudiado la interacción que tiene el óxido de níquel (NiO) en las DSSC, el cual es un semiconductor tipo p. El NiO tiene buena estabilidad térmica y química, sin embargo, los resultados no han sido alentadores, encontrándose una eficiencia de conversión de entre 0.02 y 0.1% [41].

1.2.2 Foelectrodos de películas semiconductoras óxidas

El material más aplicado y exitoso es el semiconductor TiO_2 . Las capas nanocristalinas a menudo translúcidas consisten en partículas coloidales interconectadas en el rango de tamaño de 15-30 nm, con un espesor de capa típicamente entre 5 y 15 μm . La mejora del área de superficie (a menudo también conocida como factor de rugosidad) de tales capas es del orden de 100/ μm y la porosidad está entre el 50 y 70% [42]. Los mejores rendimientos fotovoltaicos se han obtenido utilizando capas con una nube mejorada y mediante la aplicación de un postratamiento de TiCl_4 [43]. La turbidez mejorada se logra mediante la introducción de centros de dispersión (partículas grandes de TiO_2) dentro [42, 44] o encima de la película con las partículas más pequeñas [45]. Los materiales del TiO_2 coloidal se preparan mediante un método de sol-gel hidrotérmico en medios acuosos ácidos o básicos [46] y las capas son generalmente aplicadas por procesos industrialmente relevantes tales como impresión de pantalla. Para una eliminación cuantitativa de aditivos orgánicos (aglutinantes y dispersantes) después de la impresión, se requieren temperaturas entre 450 °C y 550 °C durante el recocido de las películas.

Los esfuerzos para reemplazar el TiO_2 como el material de elección para fotoelectrodos han sido abundantes, sin embargo, hasta ahora sin éxito convincente. La búsqueda de otro material está motivada principalmente por movilidades de electrones más altas para reducir la resistencia del transporte del electrón, este es el caso del ZnO , o por un mayor bandgap, como en SnO_2 . Este último tiene como objetivo evitar cualquier absorción de fotones UV por el óxido, que puede dar lugar a procesos de degradación mediante un agujero de banda de valencia fuertemente oxidante. Si bien los dispositivos DSSC se han preparado con éxito con varios óxidos diferentes, incluido ZnO [47], SrTiO_3 [48], SnO_2 [49] y Nb_2O_5 [50], las prestaciones obtenidas del dispositivo son, en el mejor de los casos, la mitad para los dispositivos basados en TiO_2 [53-55].

1.2.3 Fotosensibilizadores de tintes usados en las celdas DSSC

Las DSSC como se mencionó con anterioridad, son celdas sensibilizadas con moléculas absorbentes de luz, comúnmente complejos de rutenio (Ru), las cuales han mostrado eficiencias de hasta un 12.3%. Los sensibilizadores a base de rutenio son los más utilizados. Entre los sensibilizadores que han sido más explorados aparte de los complejos de rutenio se encuentran el osmio, cobre y otros metales; existen también compuestos importantes para la generación de nuevos colorantes como son las porfirinas, ya que son excelentes precursores para desarrollar sensibilizadores eficientes. A continuación, en la Figura 1.2 se muestra un ejemplo de la estructura de una porfirina.

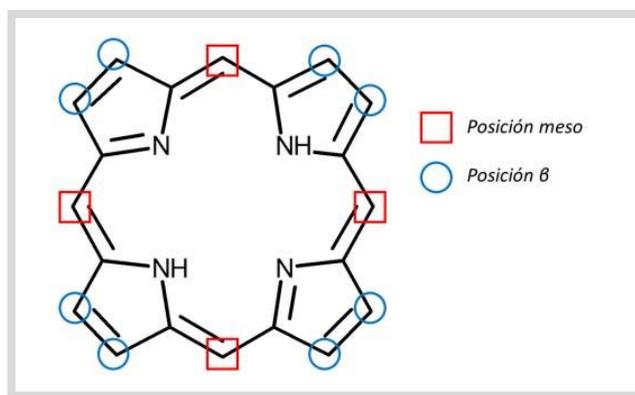


Figura 2.2 Estructura general de porfirina con las posiciones disponibles para añadir cadenas. Fuente: *Journal of Photochemistry and Photobiology* 2019.

En las DSSC, el sensibilizador suele ser depositado sobre óxidos inorgánicos (semiconductores) que facilitan la transferencia de electrones y que evitan la recombinación. Diferentes estudios indican que la manera en la que se une el sensibilizador a la superficie del semiconductor es por medio de grupos carboxilo presentes en su estructura, debido a que tienen interacciones con los grupos hidroxilo del semiconductor, permitiendo así una eficaz y rápida transferencia de electrones [51].

Otro tipo de moléculas que han llamado la atención son aquellas estructuras formadas por grupos donadores y grupos aceptores. Estos sistemas presentan un valor de coeficiente de extinción molar en la región visible bastante grande, lo que permite emplear películas de TiO_2 con un espesor muy pequeño. Una de estas moléculas (SM315), desarrolladas por Grätzel posee el record de eficiencia más alto reportado a la fecha en DSSC de 13% [52]. Estos son algunos de los compuestos en los cuales se está trabajando hoy en día, con la finalidad de mejorar las eficiencias alcanzadas hasta el momento, sin embargo, un sin número de diferentes compuestos son estudiados a la par, por lo que aún resta bastante trabajo en esta área por realizar.

1.2.4 Capas compactas en los fotoelectrodos

En el desarrollo de DSSC se están utilizando capas compactas, razón por la cual, conocer el impacto que tienen la formación de estas capas es de suma importancia. Por otro lado, cabe mencionar que en los fotoelectrodos porosos, el electrolito penetra llegando hasta el substrato conductor, pudiéndose producir por esta vía pérdidas en la eficiencia de estos sistemas, provocadas por el paso al electrolito de los electrones que alcancen dicho contacto. Por esa razón algunos autores, para la prevención de este fenómeno, han utilizado fotoelectrodos con una estructura de doble capa de TiO_2 . En esta estructura una capa fina y compacta se interpone entre el substrato conductor y la capa más gruesa y porosa que soporta al sensibilizador. Esta capa fina y compacta tiene la finalidad de bloquear el paso de los electrones al electrolito. El mayor impacto de estas morfologías está asociada a la reflectancia y la absorción de la luz, es decir, unas capas muestran la más alta absorción de la luz debido a la rugosidad y porosidad del desorden, en contraste, las demás capas muestran la máxima reflectancia. Esto se puede atribuir al efecto “espejo” de las capas compactas. Los resultados indican que los factores que perjudican a las celdas solares no se basan completamente en el comportamiento de absorción de la estructura, sino también en el transporte y la recombinación de las cargas generadas; es decir, es posible que los procesos de recombinación se

vean incrementados sin el empleo de una capa compacta debido a que en las capas desordenadas podría ser atribuido a los defectos del material [53].

Sin embargo, en la literatura existen autores que han planteado que el efecto de la capa compacta para evitar el paso de electrones del substrato conductor al electrolito es muy pequeño, considerando innecesaria a la misma. Estos autores basan su planteamiento en los experimentos realizados por Pichot y Gregg [54] basados en medidas de voltaje de circuito abierto en diferentes sistemas (sin doble capa) en los que encontraron que celdas idénticas, excepto por el substrato conductor de los fotoelectrodos muestran valores de fotovoltaje similares a los que se encuentran usando al FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) como substrato. Además, los autores [55] basan sus planteamientos en la relativamente baja electroactividad en el intercambio de cargas entre el FTO y el par redox I^-/I_3^- reportada [56]. Por otro lado, recientemente Cameron y Peter encontraron que la presencia de la capa compacta cumple mucho mejor su función (evitar el paso de los electrones del substrato conductor al electrolito) en condiciones de cortocircuito que en condiciones de circuito abierto [57]. Actualmente se utilizan dos materiales como capas compactas para las DSSC, el TiO_2 y el ZnO . No obstante a los avances que se han dado en cuanto al estudio de éstas capas, la utilidad o no de la presencia de este tipo de capa sigue siendo en la actualidad tema de intensa discusión, existiendo autores a favor y otros no [58]. Esto hace atractivo el estudio de estos sistemas.

CAPÍTULO 2

Fundamentos teóricos

2.1 Celdas solares sensibilizadas por tintes (DSSC)

Las celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSC, *dye-sensitized solar cell*) son un tipo de celda fotovoltaica, donde el material que absorbe la radiación electromagnética, dióxido de titanio, en un colorante orgánico, se encuentra absorbido a otro material, por el cual se propagarán los electrones generados. En este tipo de dispositivos tiene lugar un fenómeno semejante al de la fotosíntesis, puesto que en ambos procesos intervienen colorantes o tintes y, tanto en uno como en otro, como ya se expresó con anterioridad, la absorción de fotones y el transporte eléctrico tienen lugar en materiales diferentes y ocurren por separado [4].

Se han presentado discusiones acerca de las similitudes entre el mecanismo de acción de la celda solar sensibilizada con tintes o celda Grätzel y la fotosíntesis en las plantas verdes. En la fotosíntesis aeróbica, los fotones, el dióxido de carbono y el agua se combinan para producir carbohidratos y oxígeno. En la Tabla 2.1 se observa la relación entre los componentes de una celda DSSC y la fotosíntesis.

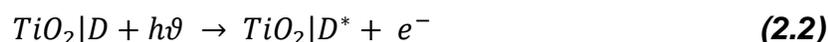
Tabla 2.1 Relación entre los componentes de una celda DSSC y la fotosíntesis.

Subsistema	Celda solar DSSC	Fotosíntesis
Aceptor de electrones	Nanopartículas de TiO ₂	Dióxido de carbono
Donador de electrones	Electrolito Triyoduro	H ₂ O
Absorbedor de fotones	Colorante natural	Clorofila

2.2 Principio de funcionamiento

El principio de operación de una celda de este tipo consiste en la captura de fotones de la radiación solar por parte del colorante, es por esto que es importante que la molécula sensibilizadora tenga una absorción intensa en la región visible del espectro electromagnético donde la intensidad de radiación solar es mayor. Enseguida, la molécula del tinte que se encuentra adsorbida en el fotoelectrodo

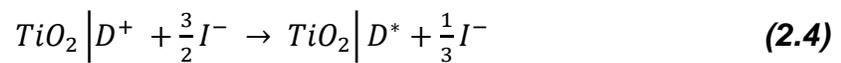
(generalmente TiO₂ nanoestructurado) absorbe los fotones de la luz del sol, es decir, es excitada promoviendo un electrón desde el estado fundamental (D) del orbital molecular que es su nivel lleno de electrones denominado HOMO, a un orbital de estado excitado (D*), en el orbital molecular desocupado más bajo o su primer nivel que se encuentra vacío, LUMO.



Posteriormente, el electrón es transferido a la banda de conducción del TiO₂ que posee gran área superficial lo que facilita la inyección de grandes cantidades de transportadores de carga. En este punto, los electrones y huecos están separados, los electrones se encuentran en la banda de conducción del semiconductor y los huecos se quedan en el tinte oxidado. Subsecuentemente, los electrones inyectados en la banda de conducción de los semiconductores son transferidos a través de la película del TiO₂ por difusión hacia el óxido conductor transparente y transportado hacia un circuito externo hasta llegar al contraelectrodo. Mientras tanto, el tinte oxidado se regenera a su estado neutro mediante la recepción de los electrones de mediadores redox en estado fundamental, por lo general, compuestos de yoduro/triyoduro.

El electrolito transporta las cargas positivas al contraelectrodo conectado eléctricamente. La sostenibilidad de la conversión de energía de luz se ve facilitada por la generación del colorante sensibilizador reducido, ya sea a través de un par redox reversible o de la donación de electrones de un semiconductor tipo *p*. el fotoánodo recibe electrones desde el colorante fotosensibilizador excitado que se oxida como D⁺. La tinta sensibilizadora neutra (D) puede ser regenerada aceptando electrones del ión redox (I⁻) mediador por la reacción de oxidación de las especies redox disueltas en el electrolito.

El voltaje de la celda que se observa bajo iluminación corresponde a la diferencia ΔV , entre la banda de conducción del semiconductor y el potencial electroquímico del electrolito. Como bien se menciona, es el movimiento de electrones en un ciclo que conlleva la participación de 4 diferentes materiales, cada uno con una función específica por lo cual la modificación de estos puede traer consigo mejoras en el funcionamiento del dispositivo.



El mediador I_3^- a continuación, se difunde a través del contraelectrodo regenerado por la reacción de reducción ($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$) de los electrones que circulan a través del circuito externo.



La eficiencia de las DSSC en el proceso de conversión de la energía depende de los niveles relativos de energía como se muestra en la Figura 2.1 y de la cinética de transferencia de electrones que se procesa en la unión de la interfaz semiconductor-electrolito. Una celda eficiente, se considera cuando la velocidad de inyección de electrones en el semiconductor es más rápida que el decaimiento del estado excitado del tinte (recombinación). Además, de que la velocidad de reducción del tinte oxidado por el donador de electrones en el electrolito debe ser rápida para que puedan promoverse más electrones y siga el flujo de electrones [59].

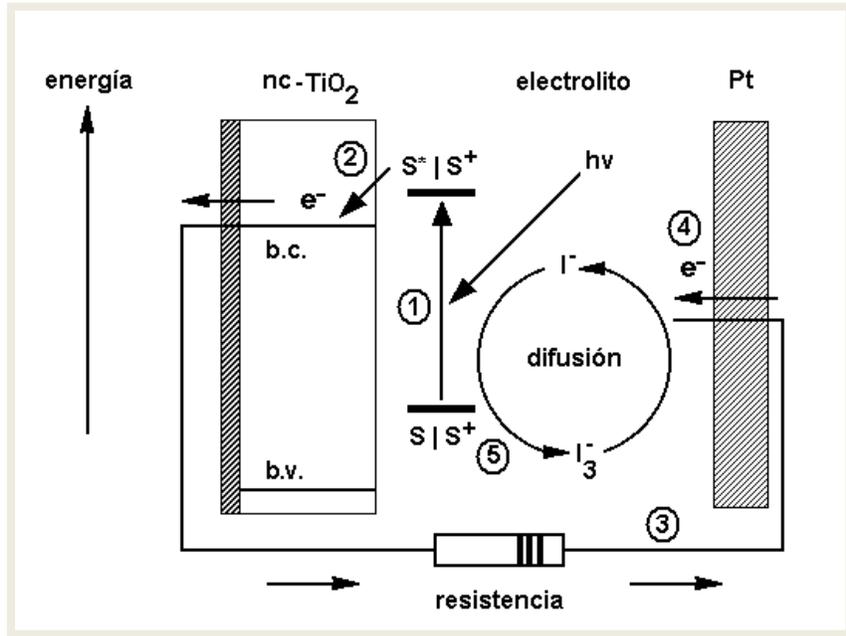


Figura 2.1 Diagrama de energías en DSSC. Fuente: Revista divulgativa Encuentros en la Biología 2015.

2.3 Estructura

Una celda solar sensibilizada por colorante o tinte es un sistema multicomponente, de manera que la eficiencia global del sistema está altamente relacionada con las propiedades particulares de cada uno de los componentes, ya que cada uno juega un papel fundamental en el proceso de conversión de luz solar a eléctrica.

La arquitectura típica de una DSSC consiste en un arreglo tipo “sándwich” que se compone principalmente por cuatro partes: a) Foelectrodo o fotoánodo (óxido semiconductor depositado sobre un sustrato transparente); b) Colorante sensibilizador de luz; c) Electrolito (par redox); d) Contraelectrodo (generalmente una película delgada de Pt o carbono grafito), como se mencionó con anterioridad.

El papel del fotosensibilizador es la absorción de luz, mientras el transporte de carga se lleva a cabo en el semiconductor; el material semiconductor está soportado sobre

vidrio conductor. El electrolito que contiene una o varias moléculas de par redox se coloca entre los electrodos. La Figura 2.2 muestra la distribución de cada uno de los componentes.

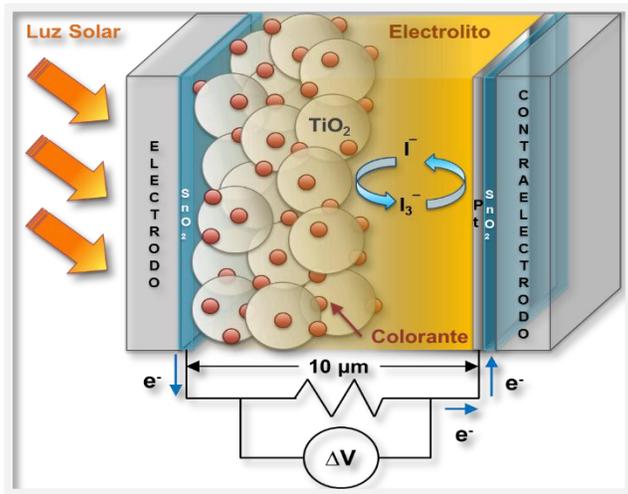


Figura 2.2 Esquema típico de una DSSC.

2.3.1 Foelectrodo

El fotoánodo facilita la colección de luz y un transporte efectivo de electrones, además de ser el soporte para el colorante, su principal función es la de transferir los electrones al sustrato conductor para que estos posteriormente lleguen al contraelectrodo; este último tiene la función de transferir a su vez estos electrones al electrolito para que este regenere el colorante y entonces el circuito se cierre y la celda pueda funcionar [60, 61]. El electrodo de trabajo o fotoelectrodo consiste en una película de material semiconductor nanoestructurado unido a un vidrio conductor. Sobre esta película se ancla una capa de un absorbente de luz o fotosensibilizador.

El vidrio conductor se consigue al depositar una capa de material conductor transparente sobre la superficie. Este material conductor suele ser en la mayoría de los casos óxido de estaño dopado con flúor, conocido como FTO. Aunque otros

materiales conductores como el óxido de estaño dopado con indio (ITO) presentan conductividades más altas, su inestabilidad a altas temperaturas hace que la resistencia del material aumente cuando el vidrio es expuesto a las condiciones de trabajo para la preparación de los sustratos [62]. En este caso particular, se utilizó el óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

2.3.2 Sensibilizador

El colorante o tinte en la celda, como ya se explicó anteriormente, se encarga de absorber los fotones de la radiación solar para llevar a cabo esta función, el tinte debe absorber dentro del rango visible y cierta parte de la región del infrarrojo cercano, ya que la mayor parte de la radiación solar se encuentra precisamente en estas regiones. Además, el tinte transfiere el electrón excitado a la banda de conducción del fotoelectrodo, para esto es necesario que el LUMO del tinte se encuentre cerca de los grupos de anclaje, generalmente, son ácidos carboxílicos por medio de los cuales el tinte se coordina al material del fotoelectrodo y el valor de este LUMO debe estar por encima del valor de la banda de conducción del electrodo semiconductor [63].

Los requisitos que deben de cumplir los tintes o colorantes para su empleo en DSSC son los siguientes:

- El tinte debe de tener al menos un grupo de anclaje a través del cual pueda ser confinado a la superficie del semiconductor (COOH, -HSO₃, -H₂PO₃, -OH).
- Para que la inyección electrónica sea lo más eficiente posible la energía del orbital LUMO del tinte debe estar por encima del límite inferior de la banda de conducción del TiO₂. Por otro lado, para que la regeneración del tinte oxidado sea eficiente, la energía del orbital HOMO del tinte debe estar energéticamente por debajo del potencial rédox del par I^+/I_3^- .

- Para que la captación de energía sea eficiente, la molécula debe poseer elevados coeficientes de extinción molar igual o mayores a $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, cubriendo una zona lo más amplia posible del espectro de la luz solar.
- Para que el tiempo de vida de la celda solar sea elevado, el tinte debe ser estable en el estado fundamental, en el estado excitado y durante las reacciones rédox que se producen durante el ciclo de funcionamiento.
- Debe evitarse que se produzca agregación de las moléculas del tinte sobre la superficie del semiconductor, ya que la formación de agregados supone una disminución de eficiencia.
- Debe suprimirse la recombinación de los electrones inyectados con el tinte oxidado o con el electrolito regenerador. Esta recombinación se minimiza cuando la separación de carga es eficiente (amplia separación espacial entre los grupos del tinte oxidado que portan la carga negativa y la superficie del TiO_2) [64].

Se optó por emplear tintes naturales derivados de la semilla del achiote, cortezas de los árboles de palo de Brasil y Taray, y el tinte comercial N719 a base de rutenio, debido a que se encontraron características interesantes en los compuestos orgánicos y químicos, además de cumplir con la mayoría de los requerimientos antes mencionados.

2.3.3 Nanopartículas en las DSSC

Los semiconductores son materiales considerados muy promisorios, ya que estos hacen parte activa para el desarrollo de dispositivos electrónicos y opto electrónicos. Uno de los requerimientos necesarios en este tipo de materiales es que presenten una gran área interna, para que se pueda adherir en ella la monocapa del sensibilizador. Esta superficie se obtiene utilizando semiconductores con un factor de poro en torno a 10^3 . Hasta la fecha, el óxido de titanio sigue siendo el material con el que se han obtenido mejores eficiencias [65].

En este tipo de celdas solares se han utilizado también otros óxidos metálicos como semiconductores. Uno de ellos ha sido el óxido de estaño (SnO_2), estable químicamente y con una banda de conducción 0,5 eV inferior que la del TiO_2 anatasa, lo que permite su incorporación junto con tintes con bajos niveles LUMO. Estos óxidos no presentan eficiencias muy elevadas, sin embargo, se pueden mejorar dopándolos con otros óxidos como, por ejemplo ZnO , MgO y Al_2O_3 [66].

Como se mencionó anteriormente, los semiconductores empleados en estos dispositivos son óxidos metálicos con valores de “*bandgap*” elevados (entre 3,0 y 3,2 eV) como el ZnO y TiO_2 . La película de semiconductor está formada por una matriz interconectada de nanopartículas. De esta manera se forma una red porosa (50-60% porosidad) con un tamaño de partícula de unos 20 nm y un espesor de capa de 8 a 12 μ . Usualmente se suele depositar otro tipo de semiconductor de diferente tamaño de partícula sobre la capa de partículas de 20 nm con un espesor de 4 micras. La función de esta segunda capa es atrapar la luz que ha sido reflejada y no ha sido absorbida en un primer momento y redirigirla para que pueda ser captada por el colorante. Las nanopartículas se obtienen mediante diversos procesos de síntesis y son depositadas a través de técnicas como *doctor blade* o *screen printing*; posteriormente se lleva a cabo un tratamiento térmico de sinterización a 500°C, obteniendo el electrodo de TiO_2 mesoporoso. Los óxidos semiconductores más utilizados en DSSC se describen a continuación.

2.3.3.1 ZnO como ánodo en DSSC

El óxido de zinc es un material semiconductor de la familia II-VI, con amplia banda de energía de 3.37 eV y una gran banda de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [67].

En el ZnO existen dos principales formas cristalinas como se observa en la Figura 2.3: wurtzita y blenda zinc, la forma cristalina de wurtzita es la más estable en condiciones ambientales en comparación con la blenda zinc. Se trata de una red hexagonal, que pertenece al grupo espacial P63mc, y se caracteriza por dos subredes de interconexión de Zn^{2+} y O^{2-} , de manera que cada ion Zn está rodeado por tetraedros de iones de O, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica da lugar a la simetría polar a lo largo de los ejes hexagonales [68].

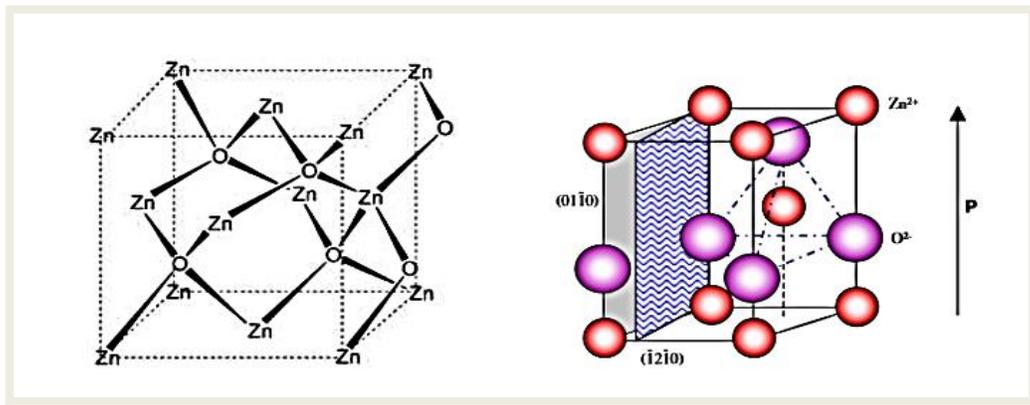


Figura 2.3 a) ZnO en su forma cristalina zinc blenda y b) ZnO en su forma cristalina de wurtzita. Fuente: Ling Wang Z. (2004).

Cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y planos de átomos de zinc, las cuales se encuentran a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a= 3.253 \text{ \AA}$ y $c= 5.213 \text{ \AA}$ [69]. El óxido de zinc (ZnO) fue uno de los primeros semiconductores que se utilizaron en la fabricación de DSSC. Presenta un bandgap y una banda de conducción similar al dióxido de titanio en forma de anatasa, con una mayor movilidad de electrones que favorece el transporte electrónico. Su estabilidad química es menor que la del TiO_2 y se disuelve en condiciones tanto ácidas como básicas. El uso de este semiconductor se ha incrementado en los últimos años debido a su facilidad de síntesis en forma cristalina (estructura de wurtzita) con

distintas morfologías, tales como, nanopartículas, nanovaras, nanotubos, nanohilos, nanosábanas, etc., [70]. Además, debido a su menor estabilidad en condiciones muy ácidas, se ha podido usar como semiconductor para DSSC con sensibilizadores que presenten grupos de anclaje menos ácidos, de tipo hidroxilo.

2.3.3.2 TiO_2 como ánodo en DSSC

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un compuesto de la familia IV, posee una brecha de energía de 3.2 eV absorbiendo luz cerca de la región UV. Es un semiconductor polimorfo, con tres fases cristalinas reportadas en la naturaleza, la fase rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica), formándose la fase rutilo a altas presiones y temperaturas a comparación de la fase anatasa, presentando cada fase características propias. La anatasa es la más sencilla de producir a bajas temperaturas, las transformaciones de dichas fases ya han sido estudiadas, siendo la anatasa y rutilo las de mayor interés científico.

En todas las fases se tiene un átomo de titanio en el centro de un octaedro deformado, con átomos de oxígeno en las esquinas (TiO_6), la diferencia entre las fases radica en el número de aristas que comparten de ese octaedro. En la red tetragonal anatasa del rutilo, cada TiO_6 comparte dos aristas opuestas formando una cadena de octaedros, y en el caso de la red ortorrómbica de la brookita, tres octaedros están conectados en las esquinas y uno más se une por tres aristas a los otros tres. Los parámetros de red de la fase anatasa son $a=b=3.7842 \text{ \AA}$ y $c=9.5146 \text{ \AA}$ [71].

El TiO_2 tiene excelentes propiedades físicas y químicas para diversas aplicaciones. A continuación se observa en la Figura 2.4 las fases del TiO_2 .

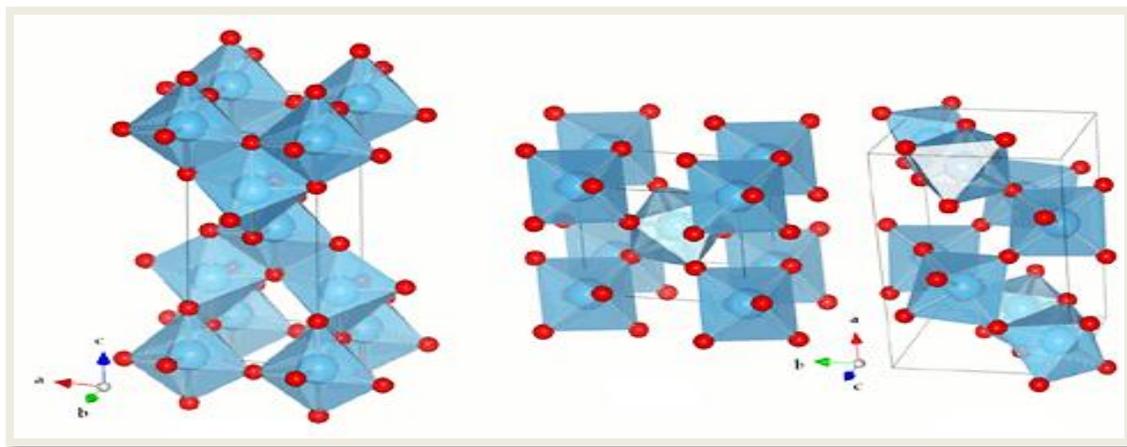


Figura 2.4 Fases cristalinas del TiO_2 , a) Anatasa, b) Rutilo y c) Brookita. Fuente: https://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr_es/Becas-Prieto

Estos materiales se sintetizan por diversos métodos, de los cuales, se eligieron hidrólisis forzada o sol-gel y microondas asistida para su obtención.

2.3.3.3 Proceso de síntesis por Hidrólisis forzada o Sol-gel

Recientemente, métodos numerosos, como el método de complejos poliméricos, en estado sólido, síntesis hidrotérmica, sol-gel [72] han sido desarrollados para sintetizar partículas uniformes de óxido nano-tamaño. El método de sol-gel es considerado una de las técnicas más eficientes, simples y económicas en comparación a las mencionadas anteriormente debido a que se pueden fabricar películas delgadas poli-cristalinas, transparentes, de alta pureza, homogéneas y uniformes sobre cualquier substrato y en grandes áreas, además de ser una técnica que no utiliza vacío y altas temperaturas [73].

La definición del proceso de hidrólisis forzada, también conocido como sol-gel, ha tenido diversas acepciones a lo largo del tiempo, esto a causa de los avances que se han realizado con el paso de los años en este método. Dentro de las más sobresalientes teniendo en cuenta a Guzmán *et al.*, los cuales describen que el proceso de sol-gel es un método definido como la elaboración de materiales

cerámicos a través de la preparación de un sol, la gelación del sol, y la eliminación del solvente. Este proceso envuelve una secuencia de operaciones que incluyen reacciones químicas y procesos físicos que conducen a la formación de sólidos porosos a partir de soluciones líquidas de precursores moleculares [74]. Este método presenta varias etapas dentro de las cuales se encuentran la hidrólisis y condensación, gelación, envejecimiento, secado y sinterización como se observa en la Figura 2.5.

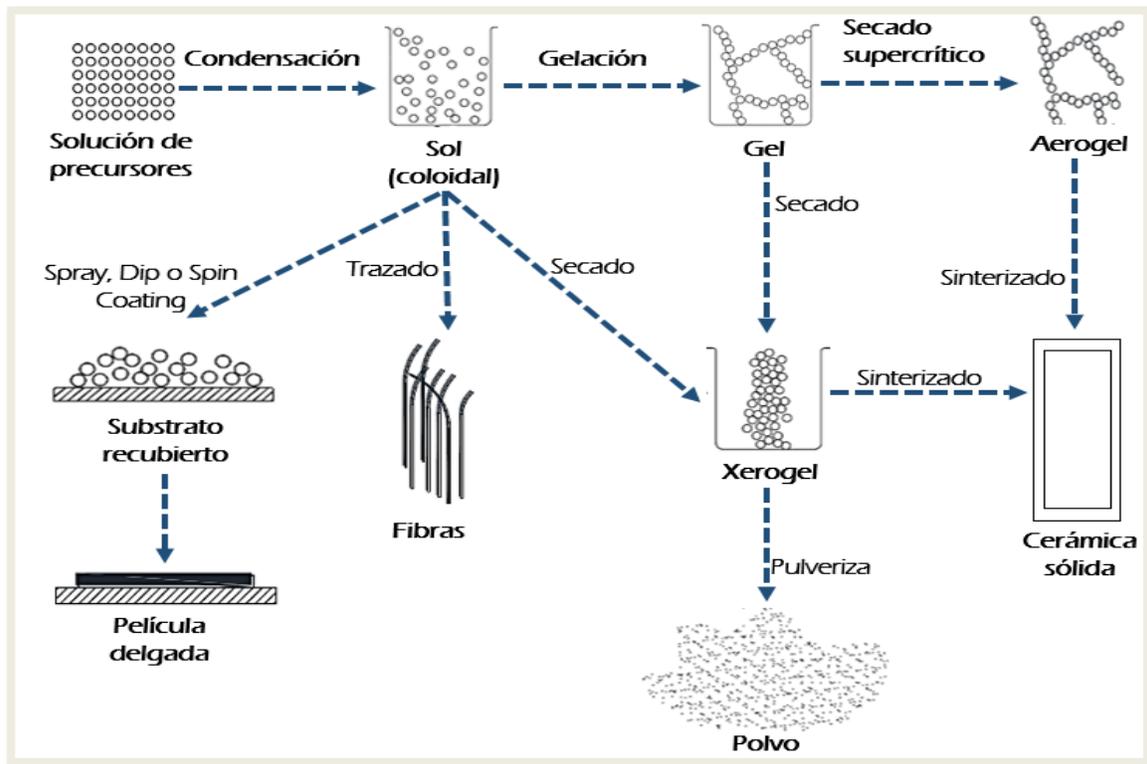


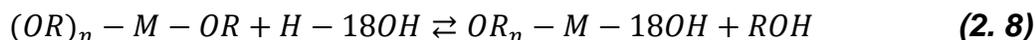
Figura 2.5 Diagrama general del proceso de Hidrólisis forzada o Sol-gel.

a) Hidrólisis y condensación

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y la condensación, estas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último, puede o no ser usado, depende del tipo de material y su aplicación final. De manera general se puede describir la reacción de la siguiente manera [75, 76]:

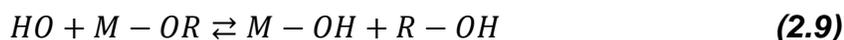


La reacción de hidrólisis tiene lugar por el ataque nucleófilo de átomos de oxígeno de la molécula de agua sobre los átomos metálicos del alcóxido de partida, tal como se muestra en la siguiente reacción [75]:

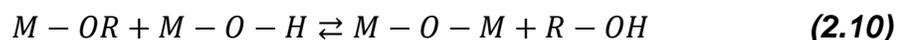


Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos etoxi (M-OR), grupos hidroxilo (M-OH) y grupos metaloxano (M-O-M). La condensación puede ocurrir por medio de reacciones de alcoholación (formación de alcohol) y dependiendo de las condiciones experimentales, pueden surgir dos mecanismos distintos, la oxolación (formación de puentes de hidrógeno por eliminación de las moléculas del disolvente) [81-82].

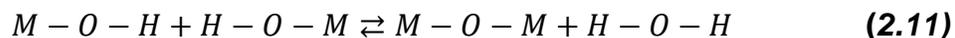
Hidrólisis



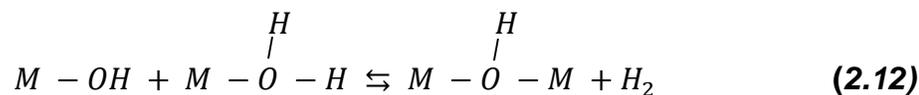
Oxolación y condensación de alcohol



Oxolación y condensación de agua



Oxolación y condensación de agua



b) Gelación

Las reacciones de hidrólisis y de condensación permiten el crecimiento de grupos que eventualmente colisionan y se unen entre sí en un gel. El gel consiste en una red sólida que se ha ido formando por la unión de partículas o cadenas poliméricas individuales y que continúa su crecimiento mientras exista la posibilidad de seguir añadiendo partículas o grupos a la macromolécula.

c) Envejecimiento

La palabra envejecimiento se aplica a los procesos de cambio en la estructura y propiedades del gel. Estos procesos pueden ser transformaciones de fase dentro de la fase sólida o líquida. En el paso de envejecimiento, la estructura y las propiedades de la red formada continúan cambiando hasta el punto en que se obtiene la densidad del gel buscada.

d) Secado

El secado del gel convierte el hidrogel o alco-gel en un sólido poroso, y esto generalmente se lleva a cabo por evaporación del solvente o secado supercrítico.

e) Sinterización

Este tratamiento térmico también es llamado calcinación, es un proceso de densificación impulsado por la energía interfacial en donde la materia se mueve mediante un fluido o difusión viscosa y en su camino elimina porosidad, de ese modo puede reducir el área interfacial sólido-vapor y se puede realizar en atmósfera de aire u otro gas, como se mencionó anteriormente, esto se realiza con la finalidad de eliminar los poros del gel [76]. La temperatura de calcinación depende considerablemente de las dimensiones de la red del poro, la conectividad de estos y el área superficial.

2.3.3.4 Proceso de síntesis por Microondas asistida

La técnica de microondas asistida produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño. En los últimos años, el proceso de microondas asistida se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud [77].

Un horno de microondas es un aparato eléctrico que convierte la energía eléctrica convencional en ondas de microondas. Los hornos microondas convencionales trabajan a una frecuencia de 2.45 GHz, la energía típica de salida en cinco minutos es de 600 a 700 W entregando aproximadamente 43 000 cal dentro del sistema. Un microondas convencional está conformado por un generador de ondas (magnetron), guía de onda, cavidad, aparato agitador y la placa giratoria [78].

La síntesis por microondas asistida se fundamenta en el calentamiento dieléctrico, es decir, en la habilidad de un material (solutos, solventes, reactivos, etc.) para absorber energía de microondas y convertirla en calor. En el espectromagnético, la región de microondas está localizada entre la región del infrarrojo y las ondas de radio. Las microondas tienen longitud de onda de 1 mm hasta 1 m, que corresponde a frecuencias entre 0.3 y 300 GHz [79].

Para entender el mecanismo de síntesis por microondas asistida es necesario comprender los mecanismos del calentamiento dieléctrico. Al igual que todas las radiaciones electromagnéticas, la radiación por microondas tiene un componente eléctrico y uno magnético. El primer componente es responsable del calentamiento dieléctrico que involucra dos procesos principalmente: el mecanismo de polarización dipolar, que consiste en la interacción del componente eléctrico con la matriz (solvente). Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas debe poseer un momento dipolar, como la molécula de agua. Un dipolo es sensible a un campo eléctrico externo y tratará de alinearse con el campo por rotación.

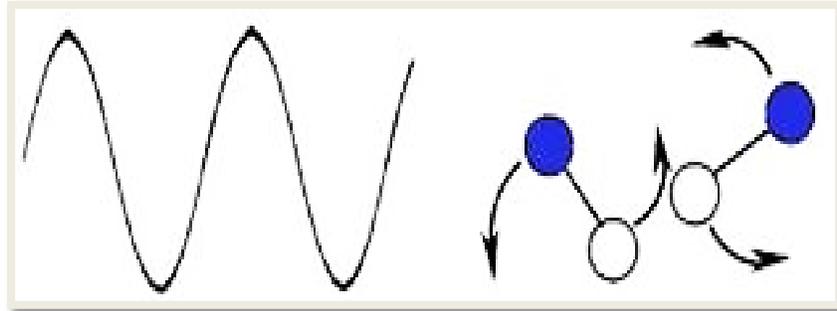


Figura 2.6 Molécula dipolar alineándose cuando se aplica un campo eléctrico oscilante. Fuente: Síntesis de nanocomposites de M/ZnO por irradiación de microondas, Ruiz Peralta M. L. (2012).

La interacción entre las componentes eléctrica y magnética de las microondas y la materia puede dar como resultado pérdidas dieléctricas y magnéticas, originando un calentamiento (1). Las pérdidas dieléctricas se pueden atribuir a una redistribución de las cargas o a una polarización. La pérdida por polarización dieléctrica (α_t) incluye: polarización electrónica (α_e), polarización dipolar (α_d), polarización atómica (α_a) y polarización interfacial (α_i) [80], como se observa en la Figura 2.7:

		Mecanismos de polarización			
		Electrónica	Atómica	Dipolar	Interfacial
E = 0					
E ≠ 0					

Figura 2.7 Diferentes mecanismos de polarización, reordenamiento de las cargas al aplicar un campo eléctrico. Fuente: Mingos, D.M.P.; Baghurst D., Chem. Soc. Rev. (1991).

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_d + \alpha_a + \alpha_i \quad (2.13)$$

La rotación dipolar ocurre en materiales que contienen moléculas polares, las cuales tienen un momento dipolar eléctrico que se alinea con el campo magnético (por ejemplo, agua). Puesto que el campo electromagnético es alterno en un microondas, dicho momento cambia de dirección continuamente [81]. En los materiales con una alta conductividad, como los metales, el calentamiento depende fundamentalmente de pérdidas por conducción. Que un material pueda o no calentarse por microondas dependerá de cuánta energía y cómo de rápido pueda absorber dicha energía. La velocidad de absorción de la energía de microondas, en términos de potencia por unidad de volumen se expresa como:

$$Pa(W/m^3) = \text{pérdidas eléctricas} - \text{pérdidas magnéticas} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{ef} \cdot E^2_{rms} + \omega \cdot \mu_0 \cdot \mu''_{ef} \cdot H^2_{rms} \quad (2.14)$$

ω = frecuencia angular = $2\pi f$

ϵ_0 = permitividad eléctrica del vacío

ϵ_{ef} = factor de pérdida dieléctrica relativa efectiva (ϵ polarización + ϵ conducción)

E_{rms} = valor eficaz del campo eléctrico interno

μ_0 = permitividad magnética del vacío

μ_{ef} = factor de pérdida magnética relativa efectiva

H_{rms} = valor eficaz del campo magnético interno

Los materiales con $\epsilon''_{ef} < 10^{-2}$ tienen una gran dificultad para calentarse, mientras que con $\epsilon''_{ef} > 5$ presentan la mayor parte del calentamiento en la superficie y no en el grano. Los materiales con $10^{-2} < \epsilon''_{ef} < 5$ son buenos candidatos para calentar por microondas [82].

Como se mencionó con anterioridad, para el calentamiento por microondas es necesario el uso de solventes polares o solventes con iones dispersos. Sin embargo, el efecto de calentamiento difiere según las características de los distintos solventes, es decir, depende de la cantidad de microondas que penetra la sustancia,

es por ello que surge el ángulo de pérdida o factor de disipación, como medida de este comportamiento. El factor de disipación del agua y de la mayoría de los solventes orgánicos decrece cuando la temperatura aumenta, es decir, la absorción de microondas en agua decrece a altas temperaturas, pero la profundidad de penetración de las microondas se incrementa [83]. En la Tabla 2.2, se presentan las constantes dieléctricas y el factor de disipación de algunos solventes comunes:

Tabla 2.2 Constantes dieléctricas y valores del factor de disipación de algunos solventes relevantes. Fuente: Nucher M., Ondruschka B., Bonrath W., y Gum A., *Green. Chem.* (2004).

Solvente	ϵ'(constante dieléctrica)	$\tan \delta$
Ácido acético	6.1	0.091
Acetona	20.6	0.042
Metanol	32.7	0.941
Etanol	24.6	0.054
Agua	80.4	0.123

Por otra parte, la utilización del método de microondas asistida para la síntesis de sólidos orgánicos presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesamiento, mayor rendimiento, procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente [84].

2.3.3.5 Depósito por Serigrafía o Screen printing

La serigrafía es un procedimiento de depósito que consiste básicamente en pasar una solución a través de una malla en la cual es posible delimitar el tamaño y forma del área a depositar. Esta técnica es capaz de controlar factores como grosor de la malla a utilizar, la velocidad de aplicación y la consistencia de la solución. El sistema de impresión o depósito es repetitivo, esto es, una vez que se ha logrado el primer modelo.

De manera más descriptiva, su aplicación consiste en situar una malla previamente revelada por algún diseño que estará unida a un marco para mantenerla siempre tensa y posteriormente ser sujeta por un pulpo o mesa lineal que contará con un soporte a imprimir. Se colocará tinta para serigrafía o pasta en la parte inferior o superior de la malla sin tocar el diseño y se comenzará a ejercer una presión moderada con un rasero, generalmente de caucho para aplicarlo sobre algún objeto.

La impresión se realiza a través de la impresora, enmarcada en un marco, que se emulsiona con una materia fotosensible. Por contacto, el original se expone a la luz para endurecer las partes libres de imagen. Por el lavado con agua se diluye la parte no expuesta, dejando esas partes libres de tela del cual se coloca la tinta o pasta, que se extiende sobre toda la tela por medio de una regla de goma. La tinta pasa a través de la malla en la parte de la imagen y se deposita en el papel, tela, vidrio, plástico, acrílico y casi cualquier material [85]. Existen diversos tipos: serigrafía manual, semiautomática, circular, en paraguas, y finalmente, automática y textil.



Figura 2.8 Impresora de pantalla plana para serigrafía. Fuente:

2.3.3.6 Depósito por Pulverización catódica o Sputtering

El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato de vidrio, del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un

plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, en este caso argón y oxígeno, ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas del proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evite el sobrecalentamiento del cátodo. Los gases de proceso utilizados son argón (un gas inerte) y oxígeno. La función del oxígeno será la de variando su concentración en el proceso para poder obtener el material depositado con mayor proporción de oxígeno o menor, lo cual incidirá en sus finales características de capas. El proceso se presenta a continuación, en la Figura 2.9:

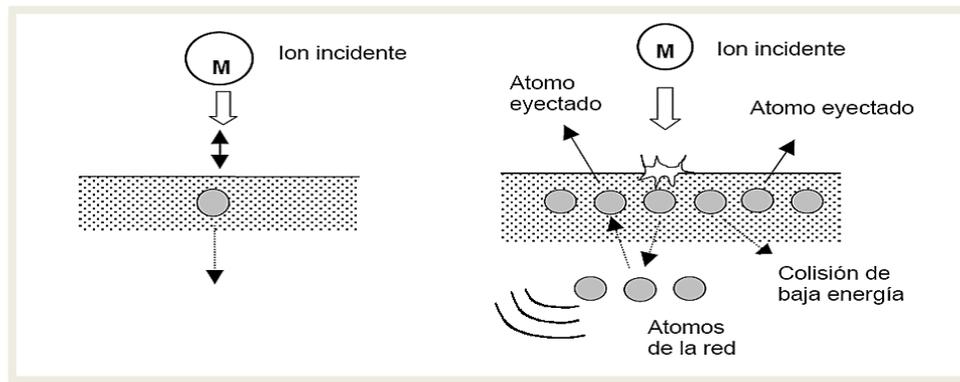


Figura 2.9 Proceso de Pulverización catódica o Sputtering. Fuente: <https://www.flubetech.com/pvd>

La configuración de sputtering más sencilla es la correspondiente a un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, a los que se aplica un alto potencial DC, generando de esta forma una descarga eléctrica. El esquema de deposición se ilustra en la Figura 2.10.

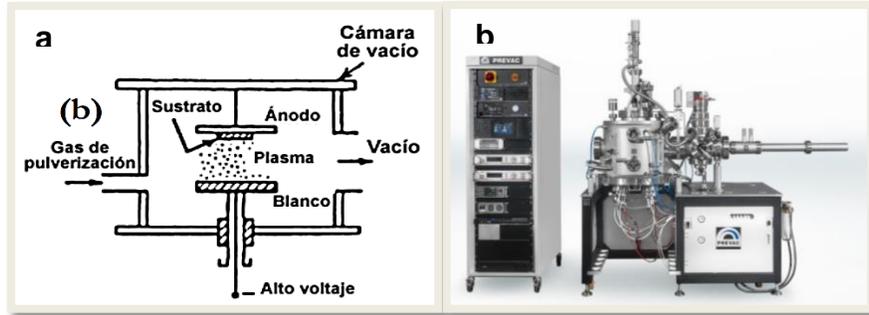


Figura 2.10 a) Equipo de pulverización catódica y b) sistema de deposición.
Fuente: Adachi H. & Wasa K., (2012)

El principio de la deposición es mediante la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, lo que produce la ionización del gas de proceso. En esta configuración, la intensidad del campo eléctrico en las cercanías del cátodo es elevada, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la superficie del cátodo. En esta pequeña zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo. Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como son: la emisión de iones secundarios, la emisión de radiación, la emisión de electrones secundarios, etc. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma, por lo tanto, provoca que el bombardeo sea más intenso.

El proceso de sputtering tiene lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un alto vacío (se considera alto vacío para el proceso de sputtering presiones inferiores a 10^{-6} mbar). La presión de trabajo se consigue mediante la introducción del gas o gases de proceso a una presión del orden de 10^{-2} mbar. La presión óptima del proceso depende del sistema concreto con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Sin

embargo, si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y por consiguiente, la descarga se extingue rápidamente [86].

2.3.4 Electrolito

El electrolito es uno de los componentes clave para las DSSC y sus propiedades tienen un gran efecto sobre la eficiencia de conversión y estabilidad de las celdas solares. El potencial redox del electrolito define junto con la energía de la banda de conducción del fotoelectrodo el valor del voltaje de la celda. Es por ello, que tiene una función muy importante en la modificación de las propiedades fotovoltaicas del dispositivo. El potencial redox del electrolito debe de ser mayor en energía al nivel HOMO del colorante sensibilizador para que la reducción del colorante sea termodinámicamente favorecida.

El transporte de las especies reducidas de la pareja redox hacia las moléculas de colorante oxidadas permite la inyección de un electrón a la molécula de colorante oxidado para su regeneración, y el transporte de las especies oxidadas del par redox hacia el contraelectrodo para permitir la generación de especies reducidas en el electrolito, estos pasos son esenciales en una celda solar basada en electrolitos líquidos [87].

Existe gran variedad de electrolitos que son utilizados, sin embargo, el más conocido es el par yoduro/triyoduro, por tal motivo se seleccionó como uno de los componentes en las celdas propuestas. Este electrolito generalmente se agrega en solución a la celda y es depositado por las fuerzas capilares generadas entre los dos sustratos de vidrio. Una de las desventajas respecto a este tipo de electrolitos es que dada la naturaleza de sus elementos es muy corrosivo y puede degradar al colorante sensibilizador. Aunque los científicos han descubierto muchas parejas redox alternativas que son menos corrosivas que el yoduro/triyoduro y con potenciales de óxido-reducción adecuados para generar un buen voltaje de celda,

los dispositivos que contienen dichos compuestos presentan recombinación de carga inaceptable y en consecuencia eficiencias de celda muy pobres (menores al 5%).

2.3.5 Contraelectrodo

Un material para ser utilizado como contraelectrodo debe cumplir una característica muy importante: poseer una baja resistencia de transferencia de carga y una alta densidad de corriente de intercambio para la reducción de la forma oxidada del mediador de carga. La función principal del contraelectrodo es transferir electrones que vienen desde el circuito externo de regreso al electrolito redox.

El platino, es el material por excelencia debido a que hace muy buena mancuerna con el par yoduro/triyoduro.

2.4 Efecto de la capa compacta sobre la recombinación

En las DSSC se crean diferentes interfaces entre los distintos materiales utilizados, algunas de ellas provocan una disminución en el voltaje de la celda, esto se debe a la recombinación de electrones fotogenerados. Una de las interfaces que provoca mayor problema es la interfaz FTO/electrolito, provocando que los electrones en el FTO se recombinen con los iones de electrolito oxidado, I_3^- . En estudios previos se ha demostrado que la utilización de una capa compacta de un óxido metálico impide el contacto físico entre el vidrio FTO y el electrolito, reduciendo el proceso de recombinación en esta interfaz [88].

2.5 Eficiencia y rendimiento

La eficiencia interna de conversión del fotón en electrones libres alcanza más del 90% indicando el alto rendimiento de las celdas solares sensibilizadas por tintes. Estas celdas han alcanzado en el laboratorio una eficiencia máxima ~15 [20]. En términos de eficiencia cuántica, las DSSC son extremadamente eficientes debido a su “profundidad”. En la nanoestructura existe una alta probabilidad de que un fotón sea absorbido, y los tintes son muy eficaces en la conversión de estos fotones a electrones. La mayoría de las pequeñas pérdidas que existen en las DSSC se deben a pérdidas de conducción en el TiO_2 y el electrodo transparente o pérdidas ópticas en el electrodo frontal [89].

Aunque el tinte es altamente eficiente en la conversión de fotones absorbidos en electrones libres en el semiconductor TiO_2 , sólo los fotones absorbidos por el tinte en última instancia podrán producir corriente. La tasa de absorción de fotones depende del espectro de absorción de la capa de TiO_2 sensibilizado y sobre el espectro de flujo solar. El solapamiento entre estos dos espectros determina la fotocorriente máxima posible. Las moléculas de colorantes utilizados típicamente tienen generalmente más pobre absorción en la parte roja del espectro en comparación con el silicio, lo que significa que menos de los fotones de la luz solar son utilizables para la generación de corriente. Comparando una celda solar basada en silicio tradicional ofrece alrededor de 35 mA/cm^2 , lo que indica que si las investigaciones intensifican los esfuerzos a corto o mediano plazo, estos valores de corriente se acercarán, lográndose una verdadera revolución en términos energéticos [90].

CAPÍTULO 3

Métodos experimentales

El desarrollo de la parte experimental de los semiconductores, películas con capa compacta de ZnO, extracción de los tintes naturales y fabricación de las celdas con diferentes tipos de estructuras será descrito en esta sección. Este capítulo tiene como objetivo describir los procesos envueltos en la obtención de materiales para la fabricación de prototipos de celdas solares sensibilizadas con diferentes estructuras; los métodos de síntesis para los semiconductores ZnO y TiO₂, el método de depósito de las capas compactas y mesoporosas con diferente tamaño de nanopartícula, proceso de extracción y sensibilización, así como las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de los materiales y dispositivos obtenidos.

3.1 Métodos de síntesis

En este trabajo de investigación es importante controlar el tamaño de partícula, la forma y distribución del ZnO y TiO₂. Como se mencionó con anterioridad, existe gran variedad de nano-estructuras de acuerdo al método de preparación, es decir, la forma obedece a las características deseadas. Estas estructuras se pueden sintetizar a través de diversos métodos, algunos de estos son: hidrólisis forzada o sol-gel, hidrotermal o solvotermal, oxidación anódica, microondas asistida, micro-emulsión reversible, oxidación directa, sono-química, depósito químico o físico en fase vapor, por electrodeposición y por síntesis de micela inversa [91].

Para la síntesis de los semiconductores depositados en cada una de las 3 capas de los fotoelectrodos, se utilizaron dos métodos de síntesis: hidrólisis forzada o sol-gel y microondas asistida con la finalidad de obtener polvos nanométricos con tamaños de partículas diferentes y comparar ambos métodos de síntesis. A continuación, serán descritos de manera detallada.

3.1.1 Hidrólisis forzada o sol-gel

Las síntesis de TiO₂ y ZnO obtenidas en este trabajo de tesis partieron de soluciones coloidales realizadas por el método de hidrólisis forzada o sol-gel, los procesos de síntesis para ambos semiconductores están descritos por separado y se muestran a continuación.

3.1.1.1 Síntesis de TiO₂

En la síntesis de TiO₂ mediante sol-gel se hicieron variaciones en el método de acuerdo con los tiempos de agitación, con el objetivo de obtener diferentes tamaños de partículas, el procedimiento experimental se presenta a continuación en la Figura 3.1 y a través de la Tabla 3.1 en donde se mencionan los precursores con cada una de sus cantidades.

Tabla 3.1 Características de los reactivos y cantidades para síntesis de TiO₂ por sol-gel.

Reactivos	Fórmula	Función	Marca	Pureza	Cantidades
Tetrabutóxido de Titanio	Ti (BuO) ₄	Precursor	Sigma aldrich	97%	12.96 ml
Alcohol etílico	C ₂ H ₅ OH	Disolvente	J.T. Baker	99.99%	55 ml
Ácido clorhídrico	HCl	Catalizador	Golden Bell	36.5-38%	1 ml
Agua desionizada	H ₂ O	Hidrólisis		100%	2.7

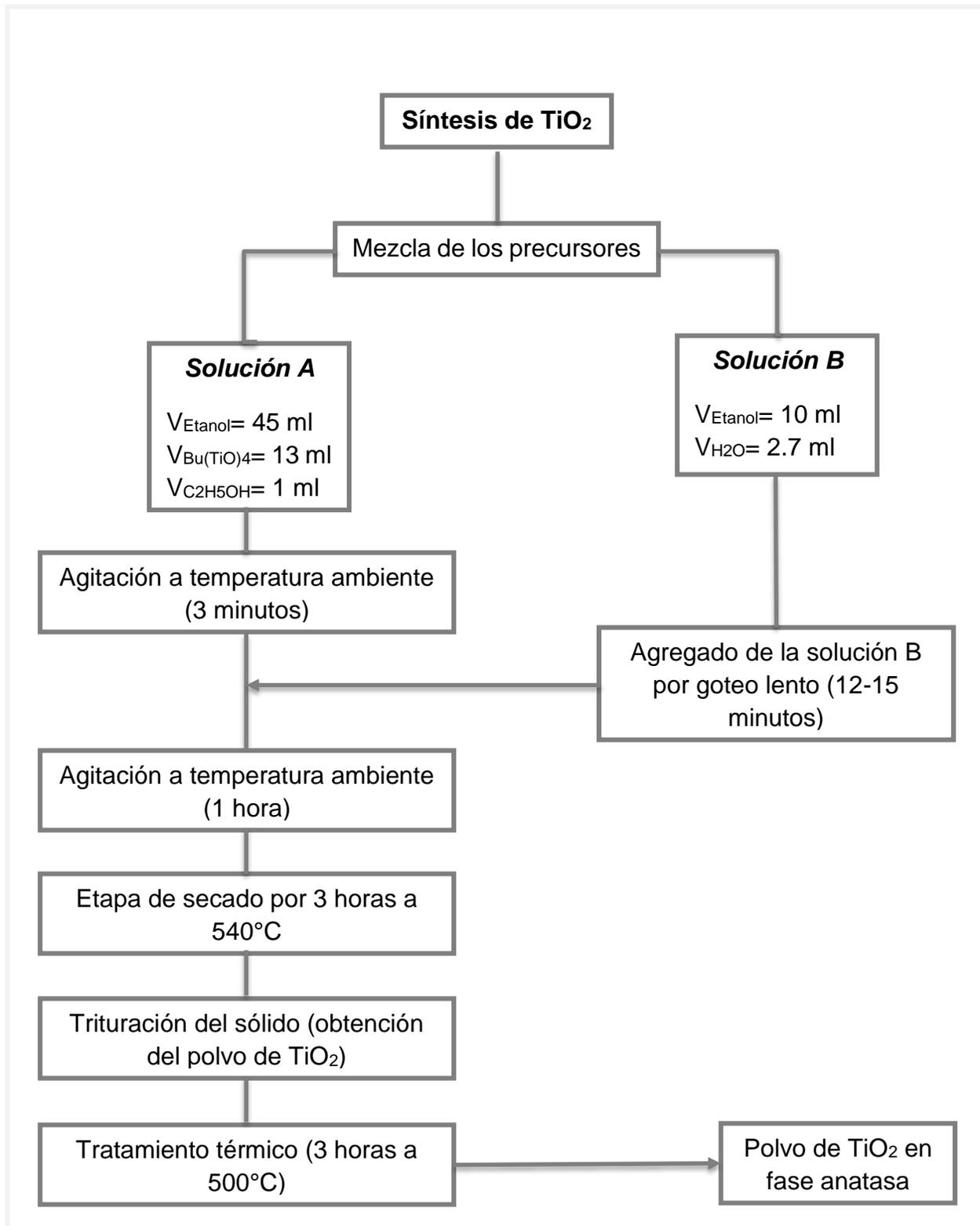


Figura 3.1 Diagrama del proceso de la síntesis de TiO₂.

El proceso de síntesis se divide en dos soluciones, la segunda (solución B) se inició primero para lograr mayor fluidez y acortar tiempos, se agregaron 10 ml de alcohol etílico a un vaso de precipitado y 2.7 ml de agua desionizada.

La primera (solución A) se realizó en un matraz Erlenmeyer colocando un agitador magnético, se agregaron los precursores de la siguiente manera: 10 ml de alcohol etílico, 12.96 ml de tetrabutoóxido de titanio, 10 ml de alcohol etílico, 1 ml de ácido clorhídrico y finalmente, 10 ml de alcohol etílico. La principal función de la adición de este último es moderar la reactividad del precursor alcóxido controlando así la reacción de hidrólisis, debido a que el precursor es altamente reactivo, y su hidrólisis es muy rápida, esto puede derivar en la precipitación de partículas amorfas con estructuras no uniformes.

Con ayuda de una parrilla eléctrica se sometió a agitación por tres minutos a temperatura ambiente la solución A. Posteriormente se añadió por goteo lento la solución B (tiempo de goteo de 12-15 minutos); al finalizar el goteo, se dejó la mezcla en agitación a temperatura ambiente por una hora (cabe señalar que este tiempo fue el que se varió para la obtención de distintos tamaños de partículas y con la finalidad de modificar a nivel molecular el dióxido de titanio). Parte del proceso es presentado en la Figura 3.2.

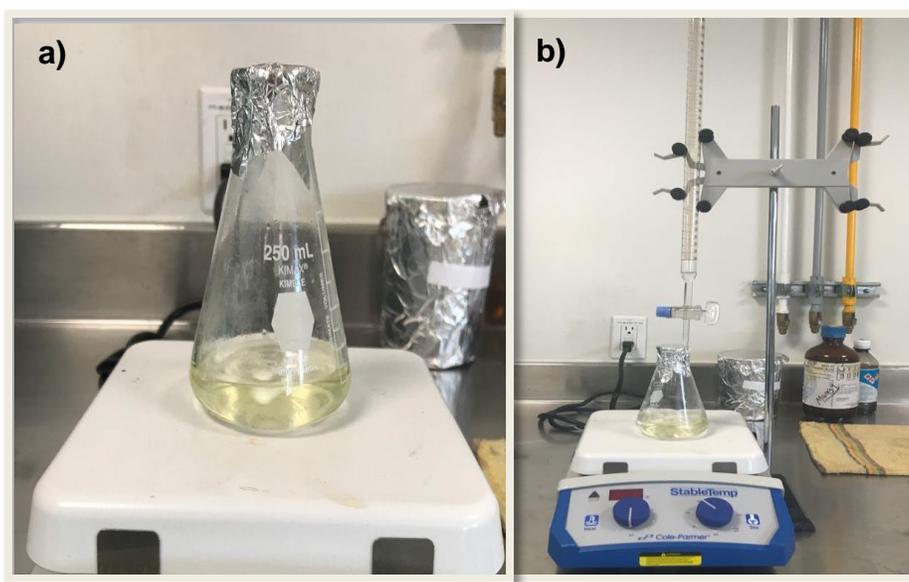


Figura 3.2 Dispersión de la solución A y B de la síntesis de TiO_2 . a) Solución A, b) Goteo lento de solución B

Las variaciones en el tiempo de agitación se presentan en la Tabla 3.2.

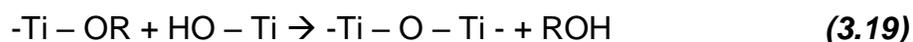
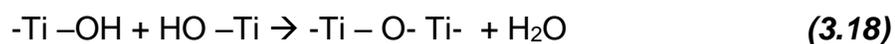
Tabla 3.2 Variaciones en la síntesis de TiO₂ por el método de sol-gel

Síntesis de TiO₂	Tiempo de envejecimiento (agitación)
Muestra 1	1 hora
Muestra 2	1 día
Muestra 3	2 días
Muestra 4	3 días
Muestra 5	4 días
Muestra 6	5 días

Los mecanismos de reacción se presentan como:



Las reacciones de poli-condensación:



Se inició con la etapa de evaporación, el proceso se realizó con el método de baño maría, es decir, en un cristalizador se colocó 200 ml de agua, posteriormente se colocó la muestra y se calentó a 540°C por aproximadamente 3 horas. Durante la evaporación del solvente, se pudo observar que se eliminó la porosidad quedando una muestra sólida la cual con ayuda de un mortero de porcelana fue triturada para obtener el polvo fino. En la Figura 3.16 se observa la etapa de evaporación con sus distintas fases. Finalmente, se llevó a cabo el tratamiento térmico a través de un

horno tubular por 3 horas a 500°C, con el objetivo de conseguir la oxidación del titanio.

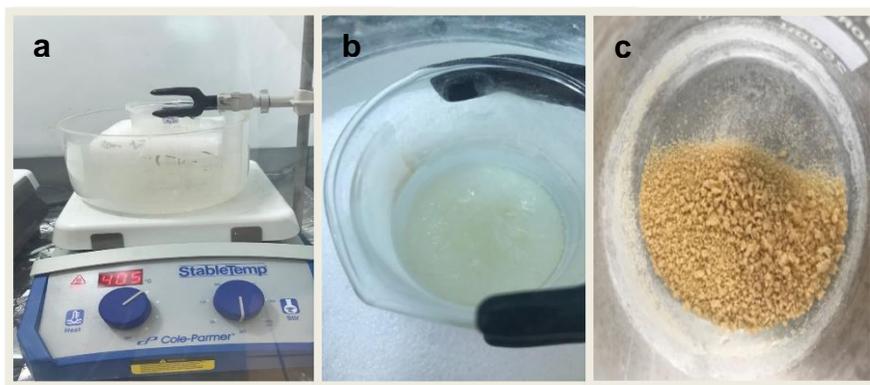


Figura 3.3 Etapa de evaporación, a) Mezcla de TiO_2 en baño maría, b) Gelación (Xerogel) y c) Pulverización

3.1.1.2 Síntesis de ZnO

El ZnO obtenido se sintetizó siguiendo el procedimiento de sol-gel, con precursores tipo alcóxidos los cuales son descritos en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.4 se muestra de manera general y condensada la metodología aplicada en el presente trabajo de investigación.

Tabla 3.3 Características de los reactivos y cantidades para síntesis de ZnO por sol-gel.

Reactivos	Fórmula	Función	Marca	Pureza	Cantidades
Acetato de Zinc	$Zn(O_2CCH_3)_2$	Precursor	Sigma Aldrich	99.9%	1.6329 g
Hidróxido de sodio	NaOH	precursor	CIVEQ	98%	0.57 g
Agua desionizada	H_2O	Agente de nucleación		100%	3.435 ml
Alcohol etílico	C_2H_5OH	Solvente	J.T. Baker	99.99%	71.65 ml

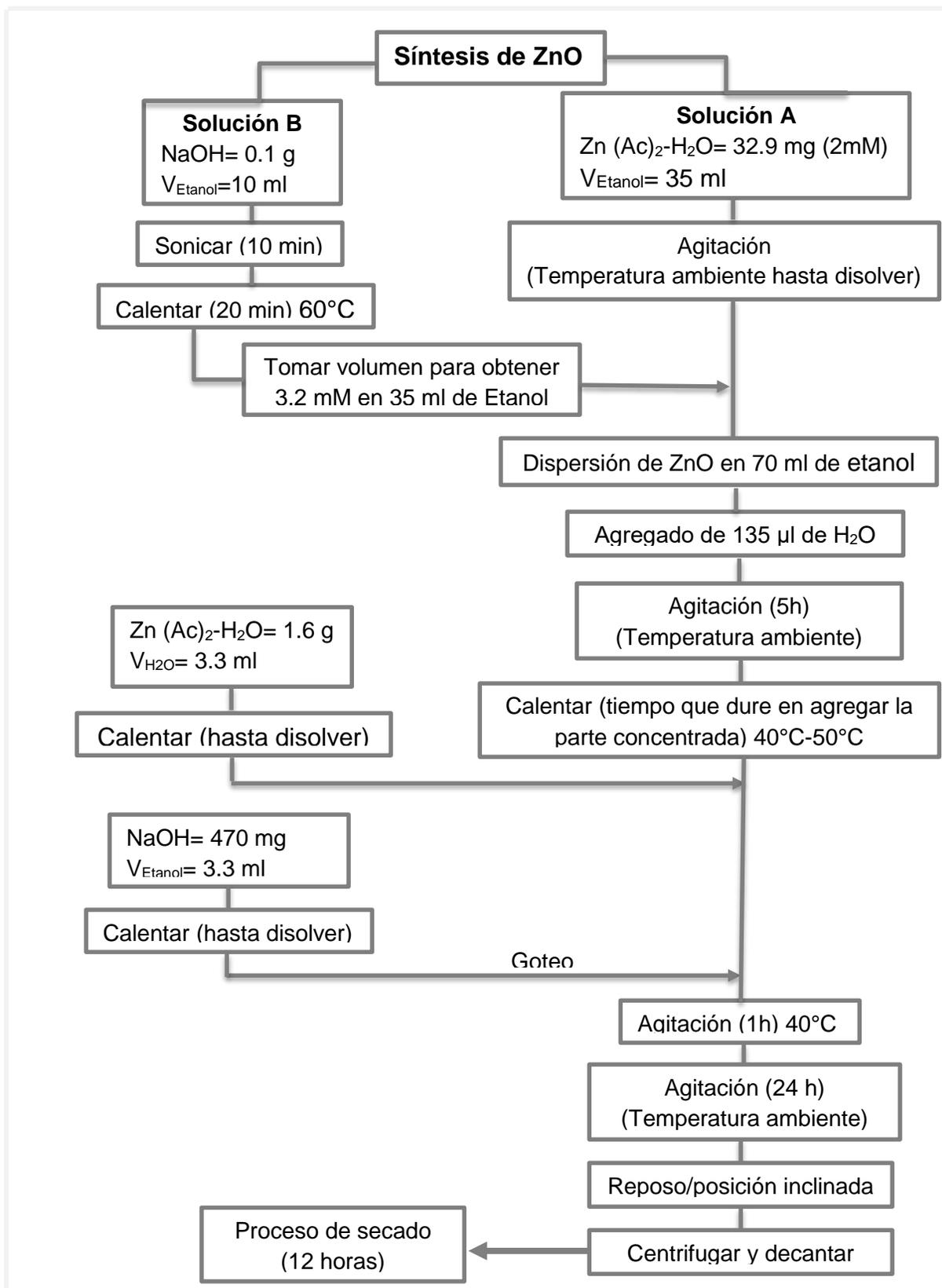


Figura 3.4 Diagrama del proceso de la síntesis de ZnO

La síntesis se realizó utilizando el método de hidrólisis forzada o sol-gel partiendo de $(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ y NaOH , usando Etanol como solvente y H_2O desionizada como agente de nucleación. El volumen total del proceso es de 150 ml de Etanol (99% puro)- H_2O desionizada. Se llevó a cabo mediante 5 etapas.

La primera fue la preparación de las soluciones precursoras, es decir, solución A y B. En esta etapa se preparó una solución de 1 mM de Acetato de Zinc ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hidrosopio, en un volumen de 71.65 ml de Etanol (99% puro). Se agitó a temperatura ambiente hasta disolver. Esta solución es la principal en el proceso, llamándola solución A. Posteriormente, se preparó una solución 1.6 mM de NaOH en 10 ml de Etanol, ésta solución fue llevada al baño ultrasónico por 10 minutos. Consecutivamente se calentó y agitó a una temperatura de 60°C por 20 minutos. Una vez concluida esta solución se tomó la cantidad de 3.2 mM de ésta solución y se agregó a 71.65 ml de Etanol (99% puro), dejando en agitación para una correcta integración. A dicha solución se le llamó solución B. En la Figura 3.5 se observa la preparación de las soluciones precursoras.

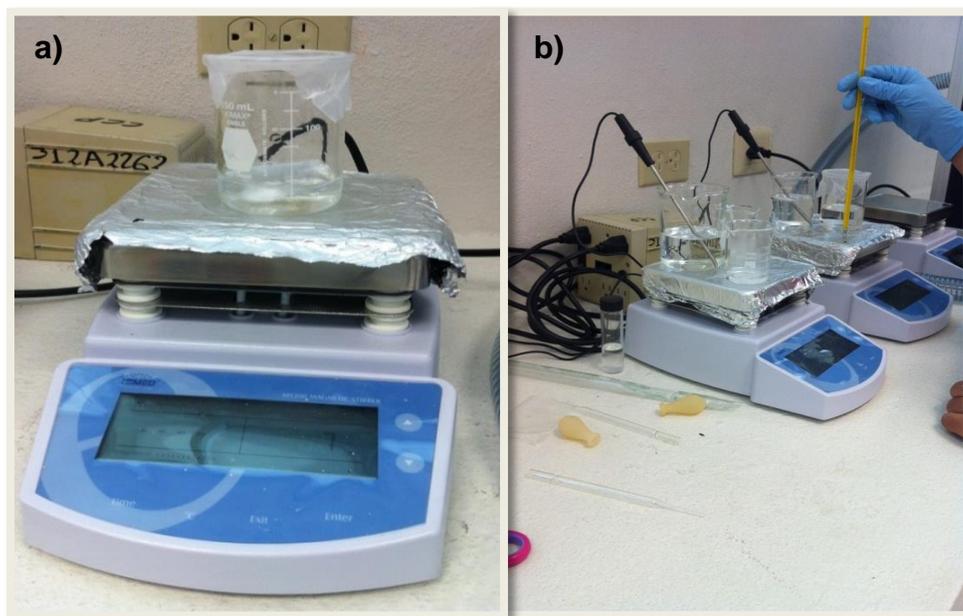


Figura 3.5 Preparación de las soluciones precursoras, a) Solución A y B) Solución B

La segunda etapa es la integración y dispersión de las soluciones A y B. Este proceso es vital en la elaboración de la síntesis y, se realiza una vez terminada la preparación de la solución B. La solución B fue añadida a la solución A para dispersar ZnO en 143.3 ml de Etanol (99% puro). Se agitó para su integración y posteriormente se le añadieron 135 μ l de H₂O establecida, dejándola en agitación por 5 horas a temperatura ambiente. A esta nueva solución se le llamó solución base.

La tercera etapa consistió en la preparación de las soluciones concentradas. Esta etapa es la más importante debido a que es la parte final de la reacción, transcurridas las 5 horas de la etapa 2, se continuó agitando la solución base y se calentó a una temperatura entre 40°C-50°C durante el tiempo que termine la preparación de las soluciones concentradas.

- Para la preparación de la solución concentrada de (Zn(Ac)₂-H₂O), se tomó una cantidad de 1.6 g de (Zn(Ac)₂-H₂O) en 3.3 ml de H₂O y se calentó a 40°C hasta disolver.
- Para la preparación de la solución concentrada de NaOH, se tomaron 470 mg de NaOH en 3.3 ml de H₂O se calienta a 40°C hasta disolver.

Posteriormente se le agregó a la solución base la solución concentrada de (Zn(Ac)₂-H₂O), agitándola para que se mezclara correctamente. Enseguida se le añadió por goteo lento la solución concentrada de NaOH. Este paso se observa en la Figura 3.6.

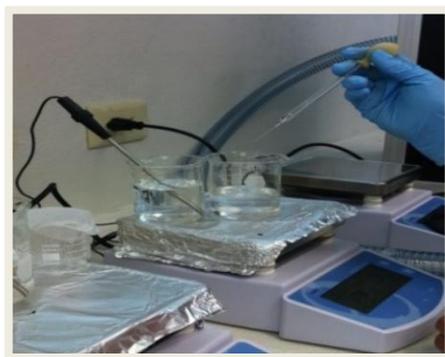


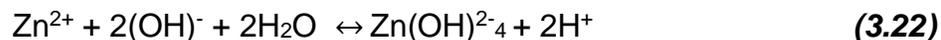
Figura 3.6 Integración y dispersión de las soluciones A y B.

La etapa cuatro consistió en la dispersión y formación de ZnO en la solución base con la finalidad de integrar todas las soluciones y permitir la formación y crecimiento del semiconductor. La solución base se agitó durante 1 hora a 50°C, terminado el tiempo se mantuvo en agitación (variando los tiempos de acuerdo con la Tabla 3.4) a temperatura ambiente. En la Figura 3.7 se muestra la formación de ZnO.

Tabla 3.4 Variaciones en la síntesis de ZnO por el método de sol-gel

Síntesis de ZnO	Tiempo de envejecimiento (agitación)
Muestra 1	30 minutos
Muestra 2	1 hora
Muestra 3	1 hora 30 min
Muestra 4	2 horas
Muestra 5	2 horas 30 min

Los mecanismos de reacción se presentan en las siguientes reacciones:



Concluido este periodo de tiempo se dejó en reposo en posición inclinada por 12 horas. Luego se decantó la suspensión inferior de partículas y se centrifugó a 3500 rpm durante 1 hora. Dicho procedimiento se describe a continuación.

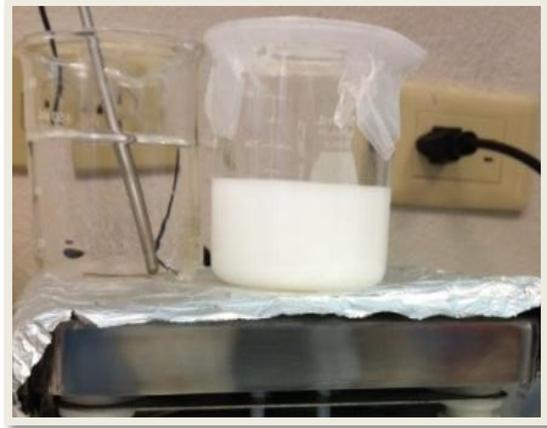


Figura 3.7 Formación del ZnO

Luego de ser decantada la solución base, se dejó una suspensión de ZnO y se centrifugó a 3500 rpm por un periodo de tiempo de 30 minutos. Posteriormente, se volvió a decantar y a las partículas precipitadas en el fondo se les añadió 4 ml de acetona y 2 ml de agua, para ser nuevamente centrifugadas a 3500 rpm por un lapso de 10 minutos. Al concluir este ciclo de centrifugación se decantó la fase líquida de la fase sólida y se repitió la centrifugación añadiendo 6 ml de acetona a las partículas separadas de ZnO. Al término de este procedimiento, las partículas separadas fueron llevadas a un desecador por un lapso de 12 horas para su secado.

3.1.2 Microondas asistida

Las nanopartículas de TiO₂ y ZnO se sintetizaron a través del método de Microondas asistida, utilizando los mismos precursores que en el método de hidrólisis forzada o sol-gel, se llevó a cabo en un reactor Microwave Reaction System SOLV Anton Par como se muestra en la Figura 3.8, y la metodología experimental es detallada a continuación.

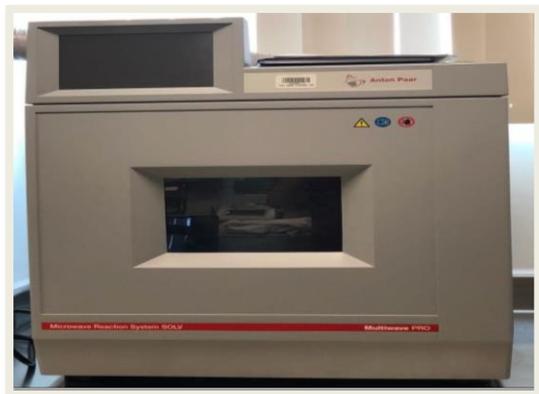


Figura 3.8 Reactor Microwave Reaction System SOLV Anton Paar

3.1.2.1 Síntesis de TiO_2

Para realizar la síntesis como primer paso, se preparó una solución en un vaso de precipitado de 100 ml. Se adicionaron 25 ml de agua desionizada, 20.5 ml de etanol, 3.875 ml de tetrabutoóxido de titanio y finalmente, 0.625 ml de ácido clorhídrico, posterior a eso, se cubrió con aluminio para evitar la evaporación de los componentes de la solución. Se preparó el reactor de microondas, para esto, se utilizaron cuatro vasos de presión (también conocidos como viales), de los cuales, se eligió uno en el que se depositó la solución preparada con anterioridad, en los viales vacíos se agregó agua desionizada para mantener el equilibrio del reactor durante la operación, como se ilustra en la Figura 3.9.



Figura 3.9 Preparación del reactor, a) Vasos de presión abiertos y b) Colocación de los vasos de presión en el rotor o carrusel del reactor.

Para establecer las condiciones del reactor, se programaron rampas en la configuración del reactor de la siguiente manera: 10 minutos para alcanzar 120°C, 20 minutos para mantener la temperatura de 120°C e irradiar la solución, posteriormente, 10 minutos para que el equipo comenzara a disminuir la temperatura a 55°C y alcanzara lentamente mediante ventilación del equipo su temperatura ambiente. De la misma manera que en la síntesis por hidrólisis forzada, se realizaron variaciones para obtener diferentes tamaños de partículas y estudiar la morfología del material. Se cambió la potencia como se observa en la Tabla 3.5 a 2.45 GH de frecuencia en el reactor.

Tabla 3.5 Variaciones en la síntesis de TiO₂ por el método de microondas asistida

Síntesis de TiO₂	Potencia (W)
Muestra 1	200
Muestra 2	300
Muestra 3	400
Muestra 4	500
Muestra 5	600
Muestra 6	700

Al término de la operación del reactor, se procedió a verter el contenido de la solución en un vaso de precipitado de 100 ml y se distribuyó en 10 tubos de ensayos pequeños, en partes iguales. El proceso de lavado (Tabla 3.6) inició colocando los tubos de ensayo en una centrifuga marca CRM Globe por un tiempo de 10 minutos a 3000 rpm con la finalidad de separar los sólidos contenidos. Después de terminar el tiempo programado, se eliminó por decantación el exceso de líquido separado de los sólidos en el interior de cada uno de los tubos de ensayo. Posteriormente, se le agregó 5 ml de etanol y se repitió el paso anterior en la centrifuga. Culminando la centrifugación, se adicionó 5 ml de etanol, se agitó manualmente y se llevó a cabo el proceso de centrifugación.

Tabla 3.6 Condiciones para el proceso de secado del TiO₂

<i>Etapa</i>	<i>Tiempo</i>	<i>RPM</i>	<i>Solvente</i>
1	10 minutos	3000	Ninguno
2	10 minutos	3000	5ml etanol
3	10 minutos	3000	5ml etanol

Para finalizar el lavado, se decantó el líquido contenido en los tubos de ensayo de la parte superior quedando solamente los sólidos formados como se muestra en la Figura 3.10.

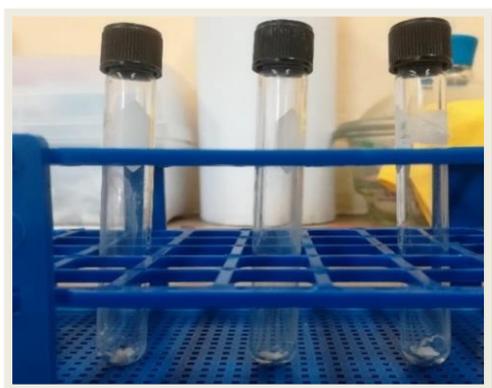


Figura 3.10 Tubos de ensayo con el sólido en la parte inferior.

Se llevó a cabo el proceso de secado, para esto, se colocaron los tubos de ensayo en una gradilla metálica y se llevó al horno de secado por un periodo de 12 horas a 100°C. Culminado el tiempo programado, se retiraron los sólidos con ayuda de una espátula y se colocaron en un mortero para su trituración.

3.1.2.2 Síntesis de ZnO

Para realizar la síntesis de ZnO se utilizaron los reactivos anteriormente mencionados y se detallará la metodología con cada una de las concentraciones. El procedimiento fue básicamente el mismo que con el TiO₂, únicamente se cambiaron las condiciones del reactor, precursores y concentraciones. Se programaron rampas en la configuración del reactor las cuales fueron: 4 minutos para alcanzar 130°C, 30 minutos para mantener la temperatura de 130°C e irradiar la solución, posteriormente 10 minutos para que el equipo comenzara a disminuir la temperatura a 55°C y alcanzara lentamente mediante ventilación del equipo la temperatura ambiente. Una vez programado el reactor procedimos con la preparación de los reactivos, se pesó 4.39 g de acetato de zinc y se trituroó con la ayuda de un mortero de ágata para obtener un polvo fino, añadimos el polvo fino al vaso de presión principal, después se añadió 50 ml de alcohol etílico y por último, 0.720 ml de agua desionizada. Se sellaron las tapas de los viales y se ensamblaron (Figura 3.11) para ser colocados dentro del reactor para iniciar la operación.



Figura 3.11 Rotor del equipo de microondas asistida, a) Vasos de presión y b) Ensamble de los vasos de presión

De igual manera que en la síntesis de sol-gel, se requiere modificar molecularmente al óxido de zinc y para ello se realizó una variación en la potencia del reactor, tal como se muestra en la siguiente Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Variaciones en la síntesis de ZnO por el método de microondas asistida

Síntesis de ZnO	Potencia (W)
Muestra 1	200
Muestra 2	300
Muestra 3	400
Muestra 4	500
Muestra 5	600
Muestra 6	700

Culminando la operación del reactor se procedió con la etapa del secado, dicha etapa se muestra en la Tabla 3.8 y es descrita a continuación.

Tabla 3.8 Condiciones para el proceso de secado del ZnO

Etapa	Tiempo	RPM	Solvente
1	15 minutos	3500	Ninguno
2	15 minutos	3500	5ml Acetona – 2 ml H ₂ O
3	15 minutos	3500	5ml Acetona – 2 ml H ₂ O
4	15 minutos	3500	5ml Acetona – 2 ml H ₂ O
5	15 minutos	3500	5 ml Acetona

La solución se distribuyó en cuatro tubos de manera equitativa, se introdujeron en la centrifuga para iniciar el proceso, al culminar con la etapa 1 de la centrifugación se decantó el líquido sobrante manteniendo el ZnO al interior de los tubos, se agregaron 5 ml de acetona y 2 ml de agua para continuar con la etapa 2 (repitiéndose este paso durante dos veces más), al finalizar con la etapa 4 retiramos el líquido sobrante, se agregó 5 ml de acetona y se colocó nuevamente en centrifugación. Al finalizar, se decantó el líquido sobrante por última vez y se observó una pasta de color blanco en el fondo de los tubos de ensayo. Para la

obtención del polvo de ZnO, el sólido acuoso se llevó a un proceso de secado en un horno por 24 horas a 45°C, finalizado el tiempo, se trituró para obtener el polvo fino de ZnO.

3.2 Técnicas de depósito de los semiconductores

Para realizar el depósito de los semiconductores TiO₂ y ZnO se utilizaron dos técnicas que serán descritas a continuación.

3.2.1 Pulverización catódica (Sputtering)

Las estructuras de las DSSC tienen una capa compacta de ZnO que fue depositada por la técnica de pulverización catódica o sputtering, el equipo marca INTERCOVAMEX V1 cuenta con 2 magnetrones, 2 fuentes: DC y RF, bomba mecánica y turbo (Figura 3.12).

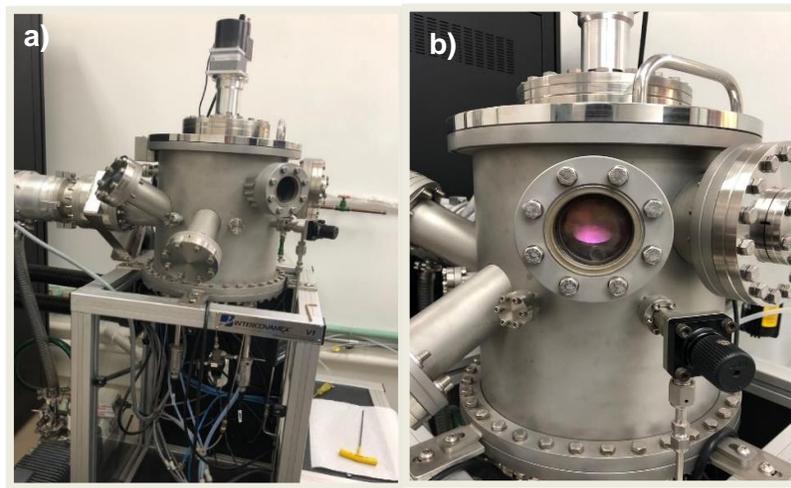


Figura 3.12 a) Sistema Sputtering y b) Formación del plasma

En este caso, se utilizó la fuente RF debido al tipo de material que es el ZnO, ya que la técnica de sputtering por corriente directa o DC no puede ser aplicada en

materiales aislantes, óxidos y semiconductores de alta resistividad. Este problema se presenta debido a que el blanco, inicialmente, se encuentra a un alto potencial electrónico negativo, el cual se neutraliza rápidamente por la carga transmitida por los iones positivos que inciden durante el bombardeo, es por ello, que se utiliza este tipo de fuente de voltaje de radiofrecuencia.

Para realizar el depósito de la capa compacta del ZnO se usó vidrio conductor FTO marca Pilkington, TEC 10. En la Tabla 3.9 se describen las características de este.

Tabla 3.9 Características del vidrio conductor TEC 10

Resistencia de la hoja (ohm/sg)	Transmitancia (%)	Haze (%)	Espesor (mm)
9 (7)	Total= 80 Directa=70	9-15	~3.2

El vidrio fue seccionado con una medida de 2x2 cm para posteriormente ser cortado con un equipo de la marca KLA Tencor P'15. Subsecuentemente se prepararon los sustratos para el depósito; se lavaron con jabón neutro (Extran MAO2), agua desionizada y alcohol isopropílico. Y finalmente, se preparó el equipo de sputtering.

Los pasos para el depósito de la capa compacta de ZnO son los siguientes:

1. Se seleccionó: Film 1 (ZnO) y Shutter 1 (1007); se abrieron los tanques de Nitrógeno y Argón (se abrieron las llaves, incluyendo la del agua).
2. Se encendió de manera general el equipo, presionando el botón de encendido POWER ON (botón rojo) y se encendió CTRL RESET (botón verde).
3. Se rompió vacío para colocar las muestras (se cerraron las válvulas de vacío).

4. Se giró la válvula de aislamiento, enseguida, se encendió la bomba turbo hasta llegar a 10^{-3} Torr.
5. Se encendió la bomba turbo hasta llegar a 27,000 rpm, posteriormente, se encendió el cátodo frío, una vez encendido se inició el stand by para llegar al 12,000 rpm, cuando logró llegar a las 12,000 rpm se apagó el cátodo.
6. Se anotaron los valores (condiciones) a las cuales inició el plasma.
7. Se encendió el control de gases.
8. Cuando se estableció el vacío, se abrió la válvula de los gases.
9. Se encendió la fuente RF, se colocaron los Watts que necesita y se activó.
10. Se abrió el Shutter.
11. Al llegar al espesor deseado, es cuando se terminó el depósito, para ello, se cerró el Shutter y la válvula de gases.
12. Se apagó el controlador de los gases, se bajó la corriente, es decir, se deshabilitó y se apagó.
13. Se pulsó el stand by para que subiera a 27,000 rpm, al llegar se cerró la válvula de aislamiento y se presionó STOP para que llegara a 0, una vez alcanzado el valor deseado, se apagó la válvula mecánica.
14. Se rompió vacío para retirar las muestras y se repitió el paso 5.
15. Finalmente, se hizo venteo en la bomba mecánica.

Se hizo una variación en el espesor de las películas de la siguiente manera (Tabla 3.10):

Tabla 3.10 *Parámetros y condiciones en el depósito de la capa compacta de ZnO*

Muestras	Espesor (nm)	Potencia (W)
1	50	125
2	100	125
3	150	125
4	200	125
5	250	125

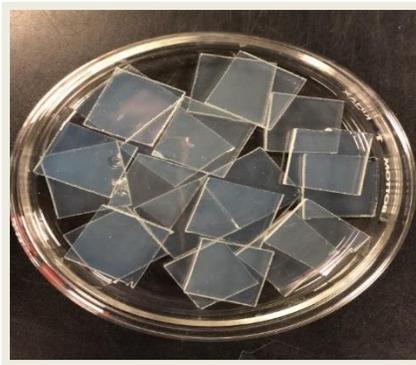


Figura 3.13 Capas de ZnO depositadas por Sputtering

3.2.2 Serigrafía (Screen printing)

Para el depósito de los semiconductores por serigrafía primero se realizaron las pastas de TiO_2 y ZnO . Se utilizó el equivalente a 0.35 g de TiO_2 y se agregó 2.84 ml de terpineol, la mezcla se dispersó en ultrasonido hasta obtener una solución homogénea. Se preparó por separado una solución de 10 ml de etanol con 0.9 g de etil celulosa dispersada en ultrasonido por 2 horas. Las soluciones se mezclaron y homogenizaron utilizando un Rotavapor Büchi R-210 para evaporar el exceso de etanol. El mismo procedimiento se realizó con el semiconductor ZnO .

El depósito de las pastas de ZnO y TiO_2 se realiza exclusivamente en el electrodo de trabajo. El equipo de serigrafía que se utilizó es de la marca ATMA con ayuda del compresor (Figura 3.14a). La pantalla utilizada fue la 90T, posee 90 hilos de poliéster por pulgada entre su entramado y los hilos son de 50 μm con apertura de la malla de 60 μm . Se emulsionó con una solución U5 2001 y bicromato de la marca Sánchez. El proceso de depósito se realizó forzando a pasar las respectivas pastas de TiO_2 y ZnO a través de la malla utilizando el rasero con una inclinación de 60° con respecto a la pantalla, la cual debe estar a una distancia de 1 mm del electrodo (Figura 3.14b), a esto le nombramos capas. Anteriormente se ha observado que el

óptimo espesor es cercano a 8 μm , por lo tanto, se decidió depositar 5 capas en función de un barrido de espesores realizado previamente [92].



Figura 3.14 a) Equipo de screen printing (serigrafía) y b) Formación del plasma

Los pasos a seguir para el depósito de las diferentes capas de TiO_2 y ZnO están descritos a continuación:

1. Se encendió el equipo y se configuró para el depósito.
2. Se preparó la malla a utilizar, se colocó en su posición y se fijó al equipo.
3. Se encendió la parrilla a una temperatura de 100°C , en la parrilla se colocaron los sustratos con el depósito durante 15 min.
4. Se colocó una cantidad considerable de pasta (TiO_2 o ZnO , según corresponda) sobre la malla y parte del sobrante que quedó en la espátula se colocó en el rasero sobre la malla.
5. Se colocaron vidrios como soporte para los sustratos, esto con la finalidad de lograr una altura y superficie uniforme.
6. Se realizaron los primeros depósitos sobre tiras de hojas blancas para asegurarnos de que las impresiones fueran uniformes y homogéneas.
7. Se colocaron los sustratos (electrodos) uno por uno para el depósito.

8. Posterior al depósito, los sustratos se colocaron sobre una superficie y se cubrieron con la tapa de la caja Petri para esperar su estabilización alrededor de 15 min.
9. Se colocaron los electrodos ya depositados sobre la parrilla a una temperatura de 100°C (se taparon de igual manera que en el paso anterior por 15 min.).
10. Posterior a los 15 minutos, se apagó la parrilla y se colocaron los sustratos en la caja Petri.
11. Al término del depósito, se midieron en el perfilómetro para conocer el número de veces que había que repetir el proceso de depósito.
12. Los electrodos fueron tratados térmicamente para calcinar el material orgánico de los semiconductores de acuerdo a la rampa de la Figura 3.15.

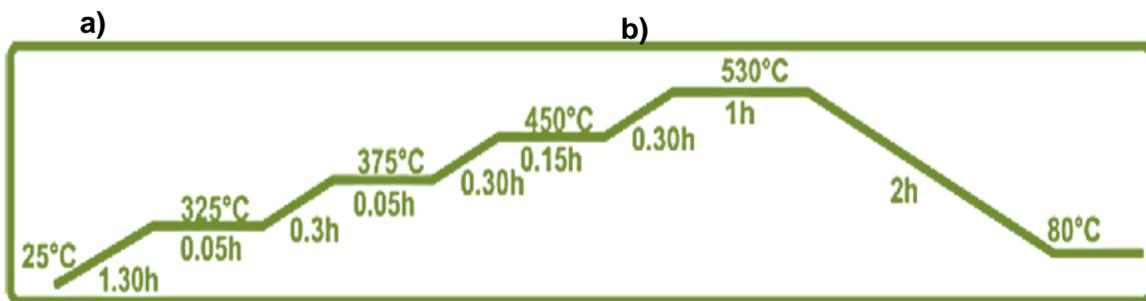


Figura 3.15 Rampa de sinterizado



Figura 3.16 a) Películas mesoporosas de TiO_2/ZnO y b) Películas mesoporosas de ZnO

3.3 Extracción de los tintes

El proceso de extracción de los tintes naturales se realizó utilizando cortezas de los árboles: Palo de Brasil y Taray, y el fruto del árbol de achiote; nativos del estado de Chiapas. En el caso de los árboles se retiró una pequeña parte de las cortezas de ambos y de la fruta del árbol del achiote solamente se ocuparon las semillas.

En la Figura 3.17, se observan las materias primas utilizadas para las síntesis de los tintes naturales.

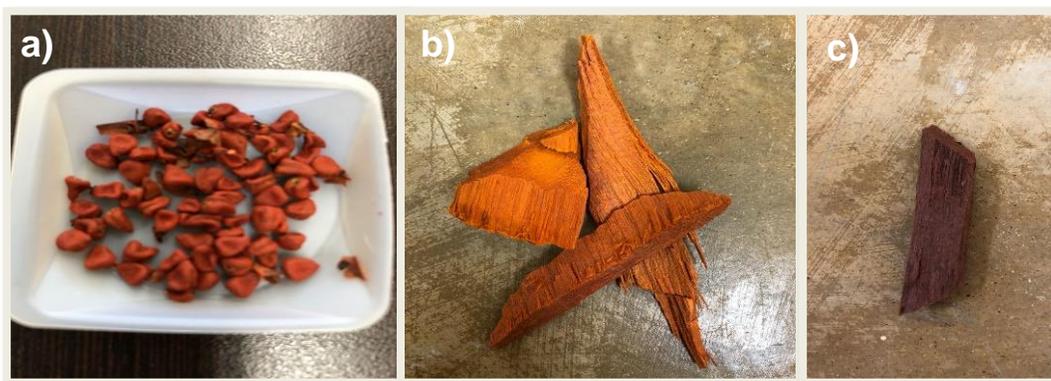


Figura 3.17 a) Semillas de achiote, b) Corteza del palo de Brasil y c) Corteza del taray

El procedimiento para cada una de las extracciones se describe a continuación.

- *Colorante Achiote*

Se vertieron 50 ml de C_2H_5OH (etanol) en un vaso precipitado, posteriormente se pesaron 0.1174 g de semillas de achiote y se dejaron macerar en la solución durante un día.

- *Colorante de palo de Brasil*

Se vertieron 50 ml de C_2H_5OH (etanol) en un vaso de precipitado, se colocaron 6.7729 g de palo de Brasil dejándolo durante un día en maceración.

- *Colorante de árbol de taray*

Finalmente, se vertieron 50 ml de C_2H_5OH (etanol) un vaso precipitado, pesando 6.7263 g de palo de taray en maceración durante un día.

Una vez concluyendo el día de maceración se retira colocándolo en un embudo de manta dejando pasar solamente el líquido (colorante).

En el caso del tinte comercial, se preparó una solución de 60 mg de tinte N719 disuelto en 50 ml de etanol.

3.4 Ensamble de las DSSC

Previamente a iniciar el ensamble de las DSSC, se realizaron una serie de pasos para preparar los electrodos y contraelectrodos.

El primero fue la sensibilización de los electrodos con los tintes naturales y el N719. El sensibilizado consistió en sumergir los electrodos con los depósitos de TiO_2 y ZnO , respectivamente, en el caso de los tintes naturales, en una solución con etanol y cada uno de los tintes extraídos durante tres horas; el tinte N719 se dejó durante 24 horas. Después se extrajeron cada uno de los electrodos y se enjuagaron con etanol para retirar los excesos de los tintes, y finalmente, se dejaron secar los electrodos al aire. Para mejorar la adsorción de los tintes, los electrodos se sumergieron estando a $80^\circ C$, es decir, previo al sensibilizado, los electrodos fueron tratados térmicamente a dicha temperatura, esto con la finalidad de evitar que la humedad pueda reducir la capacidad de adsorción de las películas mesoporosas. Durante el sensibilizado, se cubrieron cada uno de los recipientes con aluminio y se guardaron en la oscuridad para evitar la degeneración del tinte, este paso se muestra en la Figura 3.18. El proceso se realizó para las películas mesoporosas de TiO_2/ZnO y ZnO (triple capa).

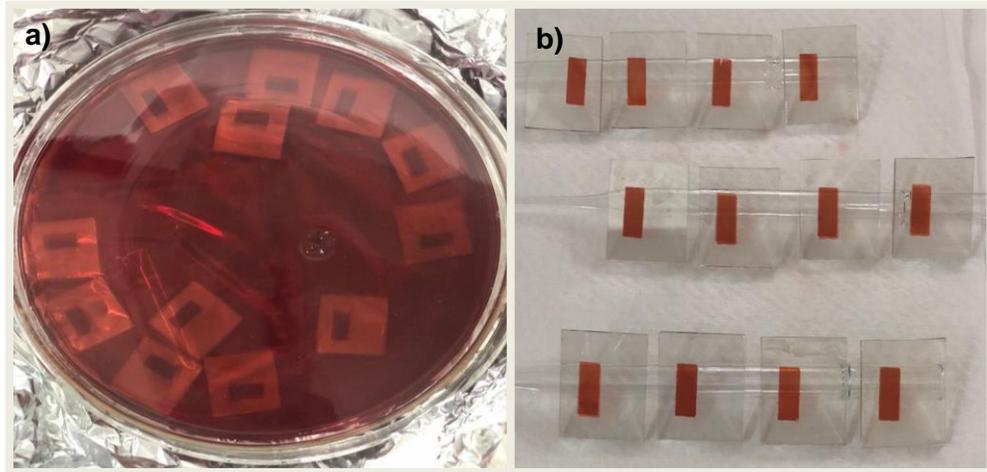


Figura 3.18 a) Sensibilización de las películas mesoporosas de TiO_2/ZnO y ZnO (con triple capa) y b) Películas sensibilizadas con N-719

El segundo paso fue la preparación del contraelectrodo, para esto, se barrenaron los contraelectrodos utilizando un molde como se muestra en la Figura 3.19(a) en el cual se colocaron para marcar los orificios. Se utilizó un accesorio de banco para Dremel modelo 220, una broca con recubrimiento de diamante de 0.8 mm; los agujeros se realizaron dentro del agua y resultaron de 1 mm de diámetro. Los contraelectrodos perforados se muestran en la Figura 3.19(b).

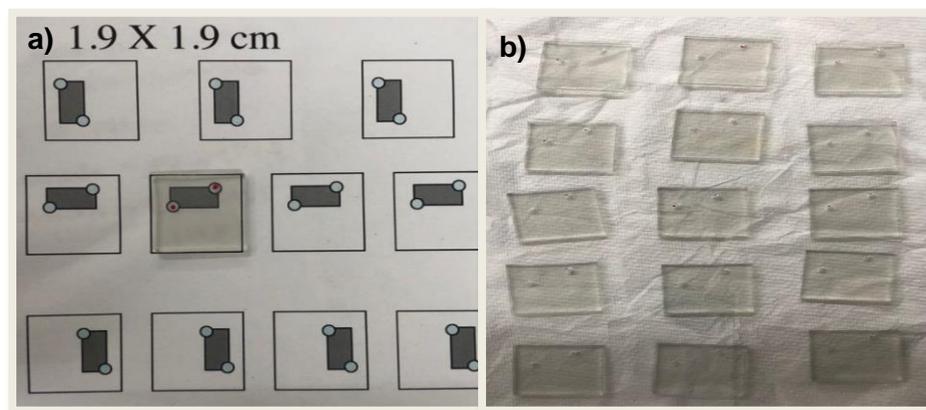


Figura 3.19 a) Contraelectrodo en el molde y b) Contraelectrodos perforados

Continuando con la preparación del contraelectrodo, se depositó el platino sobre el FTO. Los bordes del contraelectrodo se protegieron con cinta 3M, posteriormente,

se depositó por goteo una solución de platino Solaronix H_2PtCl_6 hasta cubrir la superficie. El secado de la solución fue por medio de aire. Finalmente, se sometió el contraelectrodo a una rampa de calentamiento que alcanzó los 400°C en 30 minutos y se mantuvo por 5 minutos. En la Figura 3.20 se observan los contraelectrodos con el platino depositado.

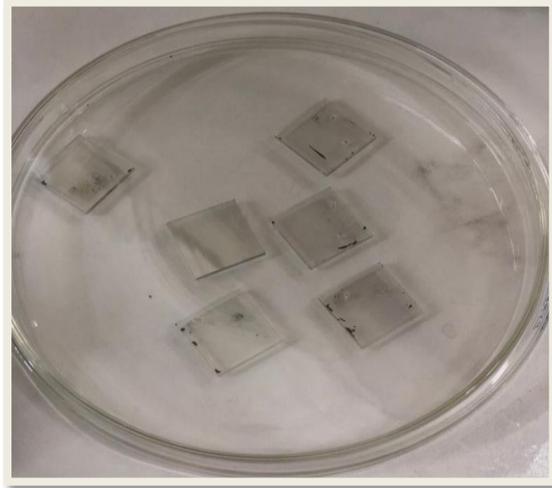


Figura 3.20 Contraelectrodos con platino

Finalizados los pasos previos al ensamblado de la celda, proseguimos a este último paso que es la fabricación de los tipos de celdas el cual será descrito a continuación.

Para el ensamble, fue necesario que las áreas de la película en el electrodo de trabajo y el platino en el contraelectrodo se enfrentaran y mantuvieran su posición para formar la celda, para esto, se fijaron con marcos de termoplástico Surlyn. El polímero se sometió a tres procesos de lavado ultrasónico de 5 minutos cada uno. El primero se realizó con agua desionizada y unas gotas de jabón, el segundo lavado con una solución 1:1 etanol-agua, y el tercero con etanol puro. El ensamblado se puede observar en la Figura 3.21, la configuración mostrada se sujetó con pinzas de presión y se introduce 95 s al horno a 215°C .

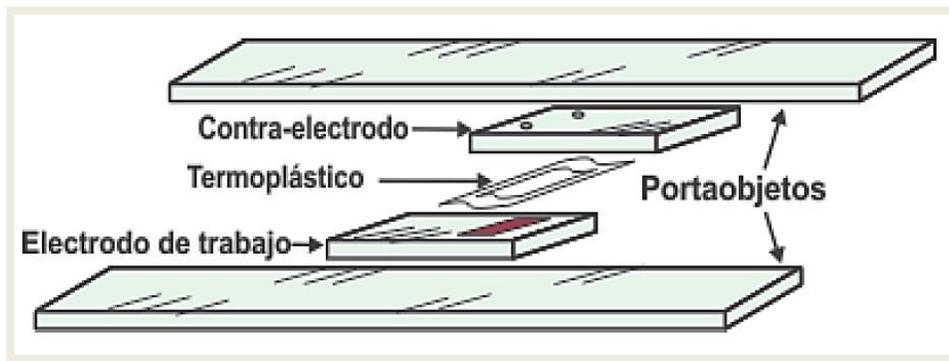


Figura 3.21 Esquema del ensamblado

El último paso para finalizar el ensamblado es la inyección de la solución electrolítica. La síntesis de la solución electrolítica fue de 1.59 g de DMPII, 0.134 g de LiI, 0.118 g de GuSCN y 0.127 g de I_2 , disuelto en 0.732 ml de 4-ter-butil- piridil, posteriormente se le añade una solución de 8.5 ml de acetonitrilo y 1.5 ml de valeronitrilo. La mezcla se dispersó 15 min por medio de ultrasonido. La solución electrolítica se inyectó a través de los orificios del contraelectrodo utilizando una aguja para insulina y se sellaron de inmediato con el polímero Surlyn. El sellado se realizó con un caudín, calentando y presionando un cuadro de 3 mm de vidrio portaobjetos sobre el termoplástico. Para mejorar el contacto con los dispositivos de medición, se protegieron los electrodos con pintura de plata de alta pureza SPI.

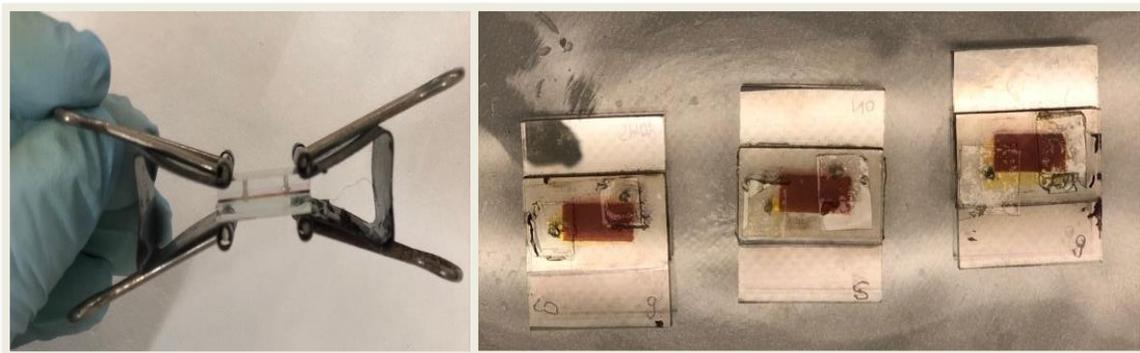


Figura 3.22 Proceso de ensamblado de las celdas



Figura 3.23 Celdas ensambladas

3.5 Técnicas de caracterización

Existen un gran número de técnicas para caracterizar celdas solares y cada uno de sus componentes, estas van acorde a las propiedades que se requieren estudiar y analizar. La caracterización estructural realizada a los semiconductores fue por medio de difracción de rayos X, la caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido (SEM); en las ópticas se realizó espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y dispersión de luz dinámica (LDS). En las caracterizaciones de las celdas, se encuentran: espectroscopia de impedancia electroquímica; y finalmente, como parte medular de este trabajo de investigación, la espectroscopia de fotocorriente modulada en intensidad (IMPS), espectroscopia de fotovoltaje modulado en intensidad (IMVS) y la curva corriente-voltaje (I-V).

3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

El proceso de difracción de rayos-X se basa en el fenómeno de interferencia de ondas, es decir, dos ondas de luz con la misma longitud de onda que viajan en la misma dirección pueden forzarse (interferencia constructiva) o cancelarse (interferencia destructiva) entre ellas, dependiendo de la diferencia de fase. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda$ (n es un número entero), ocurre la interferencia

constructiva. Cuando tienen una diferencia de fase $n\lambda/2$, las ondas están fuera de fase y ocurre la interferencia destructiva; los haces de rayos X que inciden en un sólido cristalino serán difractados por los planos cristalográficos (Figura 3.24). Dos haces incidentes, haz 1 y haz 2, son desviados por dos planos cristalinos, A y B. Las ondas desviadas no estarán en fase excepto cuando se satisfaga la siguiente relación (Ec. 3.24):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.24)$$

La ecuación 3.24 es la ley básica de la difracción, llamada ley de Bragg, la cual se obtiene calculando la diferencia de caminos de dos haces de rayos X que se propagan. La diferencia de caminos depende del ángulo incidente (θ) y el espacio entre dos planos cristalinos paralelos (d) [93].

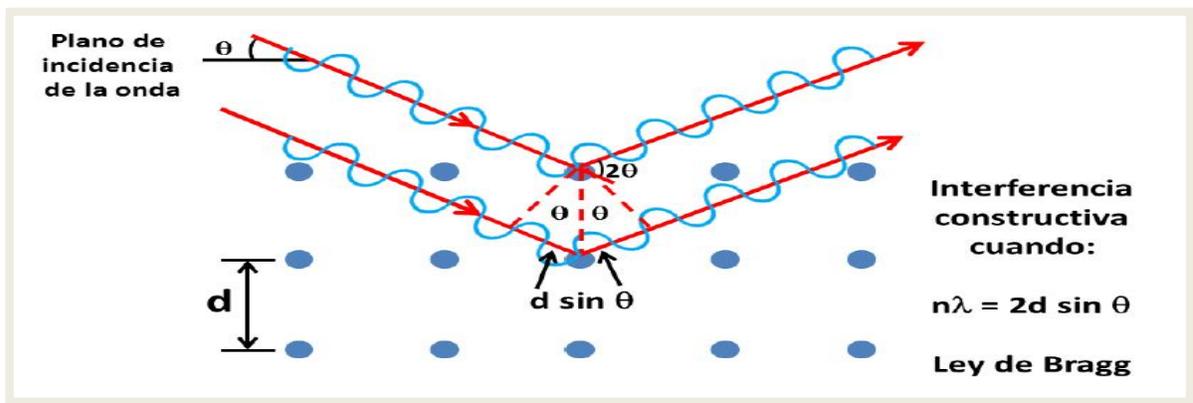


Figura 3.24 Difracción de Bragg por planos cristalinos

Las nanopartículas de TiO_2 y ZnO sintetizadas por el método de sol-gel y microondas asistida con variaciones fueron estudiadas por difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina. El equipo con el cual se llevó a cabo dicho análisis fue un difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV con ánodo

de Cu (radiación K- alfa $\lambda=0.15418$ nm) a 40 kV y 20 mA con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$.



Figura 3.25 Equipo de medición de difracción de rayos X (RIGAKU modelo ULTIMA IV)

3.5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia de absorción molecular se basa en las medidas de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A). La radiación electromagnética (REM) es una forma de energía que se transmite en el espacio a gran velocidad, presenta propiedades ondulatorias en los fenómenos de refracción y difracción y propiedades corpusculares en los de absorción y emisión. Este doble comportamiento constituye el principio de la dualidad onda-corpúsculo de Broglie.

Al considerarse la REM como una onda, presenta parámetros característicos:

- Longitud de onda (λ): es la distancia existente entre dos puntos equivalentes de una onda. Se expresa en unidades de longitud normalmente nanómetros (nm). La inversa de λ es el número de onda (ν), se expresa en cm^{-1} y es similar a una magnitud de frecuencia.

- Frecuencia (ν): es el número de ondas que pasan por punto dado en la unidad de tiempo. Se expresa en seg^{-1} que son equivalentes a Hertzios o ciclos por segundo.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.25)$$

Donde c es la velocidad de la REM y tiene un valor de 2.9979×10^{10} cm/seg (en el vacío). Si la radiación electromagnética se considera como un flujo de partículas, cada una de estas lleva asociada una cantidad definida de energía que viene dada por la ecuación de Planck.

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.26)$$

Donde h es la constante de Planck con valor de 6.6262×10^{-34} J seg. La relación entre la frecuencia y la longitud de onda es:

$$c = \nu \lambda \quad (3.27)$$

La velocidad de la luz en el vacío (c) es constante ($c=2.9979 \times 10^{10}$ cm/seg), la longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν) son inversamente proporcionales. Cuando una incrementa la otra decrece [94].

En este trabajo de tesis se realizó la caracterización por transmitancia y reflectancia de los semiconductores y las películas con capa compacta de ZnO; y por absorbancia, los tintes naturales mediante un equipo de espectrofotometría UV-Vis-NIR, marca Shimadzu modelo UV-3600. De las reflectancias obtenidas se determinaron las brechas de energía, se utilizó un rango de 300-1000 nm para realizar las mediciones.



Figura 3.26 Espectrofotómetro marca Shimadzu modelo 3600

3.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Cuando la radiación de infrarrojo alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La utilidad de la espectroscopía de infrarrojo se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales. En el caso de la técnica FTIR, se usa la interferometría para registrar información sobre el material al que se aplica el haz de infrarrojo [95].

El IRAffinity-1 es un compresor Fourier que transmite el espectro de infrarrojos que se asocia dentro de un elegante estilo. El interferómetro se mantiene optimizado por un cambio dinámico de coordenadas, y la auto-incorporada permite asegurar el mantenimiento del mantenimiento. El IRAffinity-1S ofrece el nivel S / N de alto nivel (30,000: 1, 1-minute de la acumulación, a 2,100 cm^{-1} , máximo a pico), a resolución máxima de 0,5 cm^{-1} , y dimensiones compactas. El rendimiento de software de alto rendimiento de software, consideraciones operativas y los programas de

programación de análisis hacen que sea más fácil de realizar el procesamiento de datos y análisis [95].

La caracterización óptica por espectroscopia de infrarrojo se realizó mediante un equipo FTIR marca SHIMADZU, modelo IRAffinity-1.

3.5.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para examinar y analizar la morfología, microestructura, topografía y composición química de materiales. La formación de imágenes en el SEM depende de la señal de adquisición producida por el haz de electrones después de interactuar con la muestra. Estas interacciones se pueden dividir en dos categorías principales: interacciones elásticas e inelásticas.

La dispersión elástica es el resultado de la desviación de un haz incidente de electrones por el núcleo atómico del material o por los electrones externos con energía similar. Los electrones incidentes dispersados elásticamente a un ángulo mayor de 90° se denominan electrones retrodispersados. (BSE, back scattered electrons por sus siglas en inglés) y se utilizan para obtener imágenes de la muestra. La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones u átomos de la muestra, como resultado el haz primario de electrones transfiere energía a este átomo. Como resultado, los electrones de la muestra durante la ionización de sus átomos permiten generar electrones secundarios (SE, secondary electrons, por sus siglas en inglés), definidos como aquellos que poseen energías menores de 50 eV y se usan para formar imágenes o analizar la muestra [96].

Para realizar la caracterización de los semiconductores (TiO₂ y ZnO) y las películas de ZnO se utilizaron dos equipos; para los polvos el equipo SEM-EDS Hitachi Sui 510 y para las películas JEOL-JSM-6010LA.

3.5.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase como se muestra en la Ecuación 3.28:

$$Z^* = \frac{E_o}{I_o} = \frac{E_o \operatorname{sen}(wt)}{I_o \operatorname{sen}(wt+\varphi)} = Z_o \frac{\operatorname{sen}(wt)}{\operatorname{sen}(wt+\varphi)} \quad (3.28)$$

Donde E_o es el potencial, I_o es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_o y un ángulo de desfase φ. Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos en un ensayo de EIS:

- **Diagrama de Nyquist** es donde se presenta la parte imaginaria multiplicada por -1 (Z''), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

- **Diagrama de Bode** donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (ϕ), en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$).

La impedancia tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + bi$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el gráfico de Nyquist. Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia (Ecuación 3.29). Los datos a frecuencias altas están a la izquierda de este.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_p + i \omega C_p} \quad (3.29)$$

Donde R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias, R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interface electrodo/electrolito. Además, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz) e i es la unidad imaginaria [97].

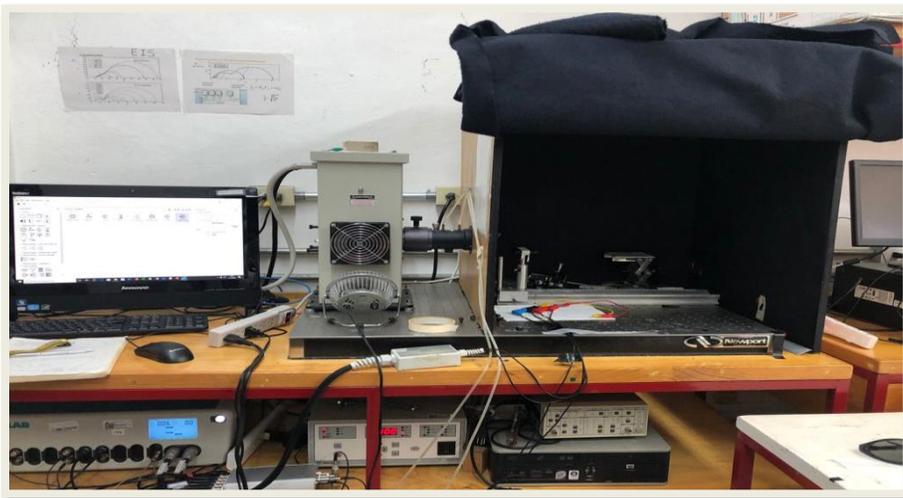


Figura 3.27 Equipo de espectroscopia de impedancia electroquímica

3.5.6 Espectroscopia de fotocorriente modulada en intensidad (IMPS)

Las mediciones de espectroscopia de fotocorriente de intensidad modulada proporcionan información complementaria sobre la dinámica interna de la celda. Los datos IMPS corresponden a los valores de la función de transferencia, H_{IMPS} , entre la intensidad de la luz modulada y la medida de la corriente CA de la celda, en corto circuito. La función de transferencia sigue la ecuación 3.29 descrita a continuación:

$$Z(IMPS) = \frac{\Delta i}{\Delta \varphi^{LED}} e^{(j\varphi)} \quad (3.30)$$

Donde $Z(IMPS)$ es la función de transferencia, Δi (Δ) es la variación de la corriente fotogenerada de la celda solar, $\Delta \varphi^{LED}$ (Mw/cm^2) es la variación del flujo de fotones, $j = \sqrt{-1}$ y φ es el cambio de fase entre las dos señales. Según lo definido, la función de transferencia $Z(IMPS)$ proporciona valores en corriente frente a intensidad de luz, $A/(mW/cm^2)$.

Las mediciones de IMPS proporcionan información sobre el tiempo de vida del electrón y la dinámica de recombinación de agujeros de electrones, así como el transporte masivo equivalente de los portadores de carga. La Figura 3.28 muestra una descripción esquemática de la medición de IMPS:

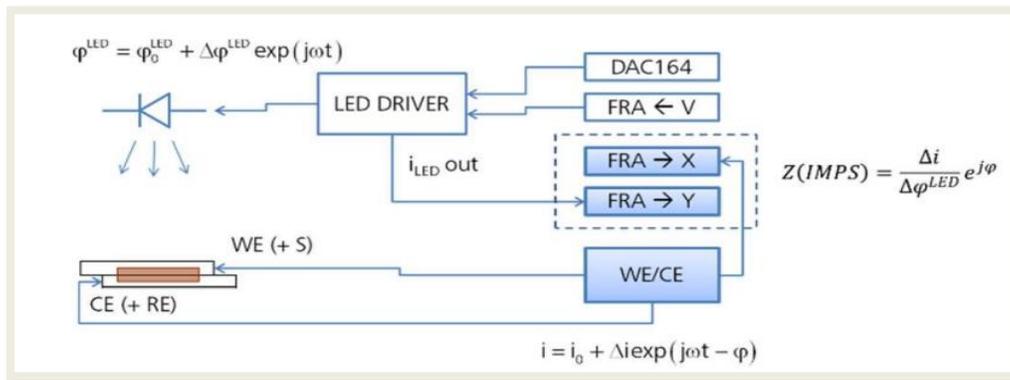


Figura 3.28 Descripción general de la configuración experimental de la medición por IMPS

Mediante el uso de Autolab Optical, en combinación con Metrohm Autolab PGSTAT, las celdas se estudiaron en diferentes condiciones experimentales y bajo diferentes intensidades de luz para recabar información adicional relacionada con la vida útil del electrón.

3.5.8 Curva corriente-voltaje (I-V)

La eficiencia de conversión de luz en corriente eléctrica es uno de los factores más importantes de las celdas solares y para determinarla es necesario conocer su curva corriente voltaje (I-V) [99] como se muestra en la Figura 3.30. Esta es una consecuencia del balance entre dos mecanismos opuestos: la separación de carga y generación de corriente inducida por la luz; y los procesos de pérdida (recombinación).

El potencial aplicado donde la corriente se cancela es conocido como voltaje de circuito abierto (V_{OC}), y cuando no se aplica potencial se mide la máxima corriente entregada por la celda o corriente de corto circuito (I_{sc}). La potencia hipotética de la celda solar se define como el producto $I_{sc} * V_{OC}$, mientras que la potencia máxima por el producto $I_{mp} * V_{mp}$.

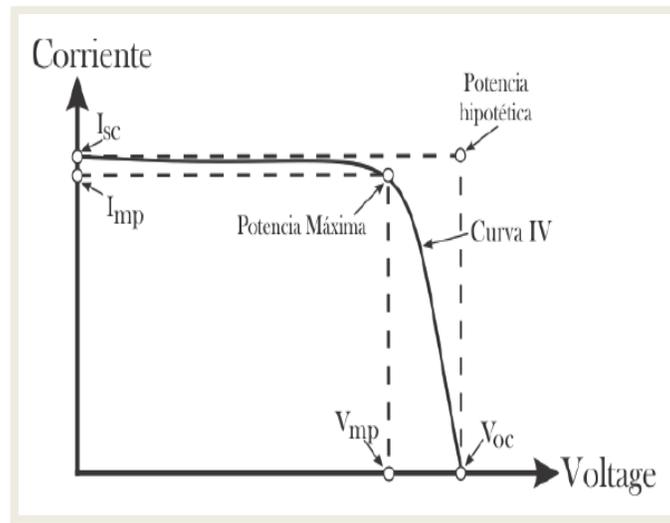


Figura 3.30 Curva I-V de una celda solar

El factor de llenado (FF) indica en qué relación la potencia máxima de la celda se acerca a la potencia hipotética; un buen FF ayuda a mejorar la eficiencia de la celda solar:

$$FF = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (3.31)$$

La eficiencia se define como la razón entre la potencia máxima entregada por la celda ($P_{m\acute{a}x}$) y la potencia de luz incidente (P_o), por lo tanto, podemos reescribir la eficiencia como:

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_o} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_o} = FF * \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_o} \quad (3.32)$$

En la expresión 3.31 para eficiencia se puede ver que aunque la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto sean altos, sino hay buen FF, la eficiencia de la celda bajará.

La obtención de las curvas I-V se realizó utilizando el equipo Sourcemeter marca Keithley modelo 2440 con una lámpara de Xenón de 450 Watts y un filtro AM1.5., el sistema se calibró con una celda de silicio. La curva I-V se obtuvo iluminando la celda mientras se aplica un barrido de voltaje a través del equipo Autolab con software Nova 1.10, siendo el mismo equipo el que registra la respuesta de corriente y voltaje de la celda. Se utilizó también la técnica de 4 puntas para evitar caídas de voltaje del cableado.

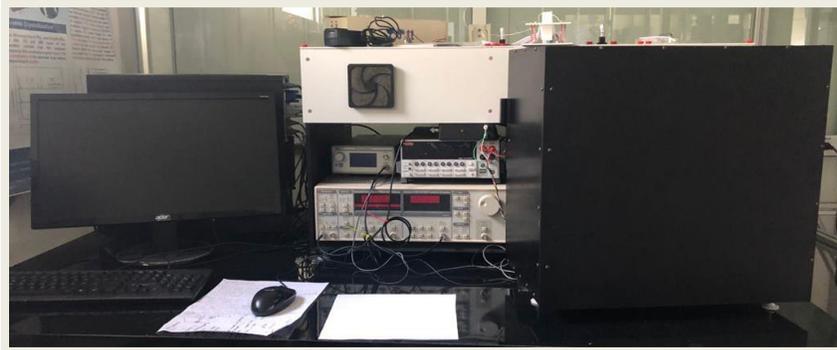


Figura 3.31 Equipo de medición curva I-V

CAPÍTULO 4

Resultados y discusión

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos a lo largo de la investigación. Se realizaron diversas caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas, electroquímicas y eléctricas. Estas caracterizaciones se realizaron mediante los equipos de medición como: Difractómetro de rayos X, Microscopio electrónico de barrido, Espectroscopio de Infrarrojo por Transformada de Fourier, Espectroscopio de Impedancia electroquímica, Espectroscopio de fotocorriente modulada en intensidad, espectroscopio de fotovoltaje modulado en intensidad y Curva I-V.

Se sintetizaron dos tipos de semiconductores con características fisicoquímicas equivalentes: TiO_2 y ZnO por los métodos de sol-gel y microondas asistida. A partir de los semiconductores obtenidos se elaboraron pastas para su depósito por medio de dos técnicas: pulverización catódica y serigrafía. Se fabricaron celdas solares DSSC con estructuras diferentes, el primer conjunto fue sensibilizado con tintes naturales basados en ZnO y TiO_2 ; el segundo fue basado en ZnO y unión TiO_2 - ZnO , cada una con triple capa conformadas de la siguiente manera: ZnO (compacta)/ ZnO (mesoporosa)/ ZnO (mesoporosa) y ZnO (compacta)/ ZnO (mesoporosa)/ TiO_2 (mesoporosa) y sensibilizadas con tinte N719.

Los resultados obtenidos fueron analizados para investigar las propiedades eléctricas y electroquímicas de los dos tipos de celdas, realizar una comparativa para identificar los cambios que ocurren al colocar la triple capa y tener una perspectiva de cómo poder mejorar las propiedades de los materiales, así como de la estructura.

4.1 Celdas solares sensibilizadas con tintes naturales

Se realizó un estudio comparativo de dos tipos de celdas solares DSSC fabricadas con tintes naturales extraídos de semillas de Achiote, cortezas de Palo de Brasil y Taray, impregnadas en películas delgadas de TiO_2 y ZnO , se evaluaron sus propiedades eléctricas y su desempeño.

Las estructuras de ZnO, TiO₂, ZnO/colorantes y TiO₂/colorantes se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia infrarroja (FTIR) y corriente-voltaje (I-V).

4.1.1 Semiconductores TiO₂ y ZnO

4.1.1.1 Caracterización estructural

Las mediciones de DRX se realizaron utilizando un difractómetro de rayos X Rigaku con una fuente de Cu-K α con $\lambda=1.5418$ Å. Se evaluaron los parámetros estructurales como: la constante de red, el tamaño de grano y la deformación.

La Figura 4.1a) muestra el patrón de difracción de la película delgada de TiO₂ obtenido por el método sol-gel. Se observa una película policristalina con el pico de mayor intensidad ubicado a 25.22° en el plano (1 0 1). Asimismo, se observan otros picos de menor intensidad a 36.86°, 37.74°, 48.02°, 53.82°, 55.1°, 62.56°, 68.82°, 70.18° y 75.18° ubicados en los planos (103), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215), respectivamente, según ficha JCPDS n° 83-2243 de la fase anatasa (TiO₂) con estructura tetragonal.

Los parámetros de red se calcularon a partir de los datos de rayos X, obteniendo un promedio de valores para $a = b = 3,7931$ Å y $c = 9,5331$ Å, que se acercan a los reportados para la estructura tetragonal del TiO₂ [100]. El tamaño promedio de los cristalitos y las microtensiones se calcularon por el método Williamson-Hall. El tamaño de los cristalitos calculado para la película delgada de TiO₂ es de 25.68 nm y la microtensión de 0.0067.

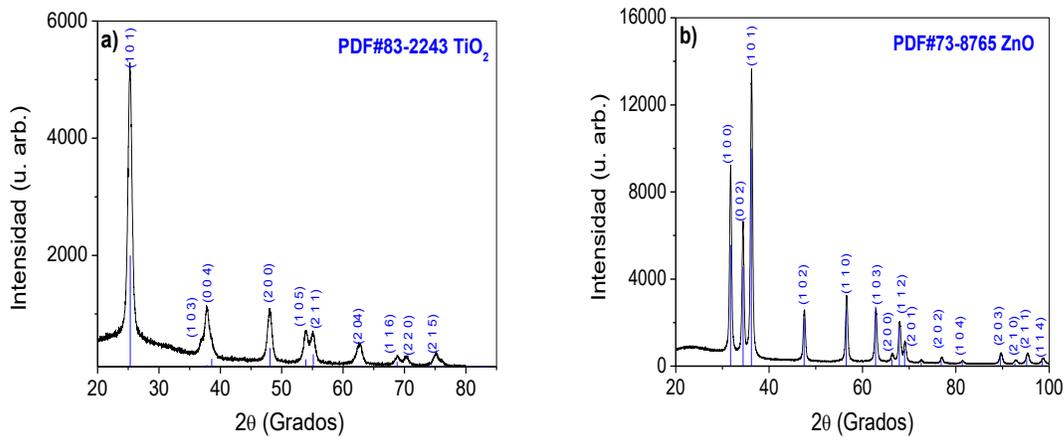


Figura 4.1 Difractograma de Rayos X de a) TiO_2 y b) ZnO obtenidos por el método de sol-gel

La Figura 4.1b) muestra el patrón de difracción de rayos X de la película de ZnO . Se observa una película policristalina, con picos de difracción a valores de 47.58° , 56.6° , 62.92° , 66.38° , 68° , 69.1° , 76.98° , 81.5° , 89.66° , 92.82° , 95.38° y 98.7° ubicados en los planos (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202), (104), (203), (210), (211) y (114), respectivamente. También se observaron tres picos de difracción más intensos a 31.78° , 34.42° y 36.26° ubicados en los planos (100), (002) y (101), que son característicos de la fase ZnO con estructura hexagonal según ficha JCPDS No. 73-8765. Los parámetros de red calculados fueron $a=b=2,8178 \text{ \AA}$ y $c=5,2104 \text{ \AA}$; en comparación con los parámetros de red de la tarjeta ($a=b=3,2533 \text{ \AA}$ y $c=5,2072 \text{ \AA}$), se observó un esfuerzo de compresión de la red cristalina.

El tamaño de los cristalitos y las microdeformaciones se calcularon obteniendo valores para el tamaño de los cristalitos de 16.25 nm y ϵ de 3.6723 , lo que confirma que la red se encuentra bajo esfuerzos de compresión con cristalitos más delgados que los reportados. Todos los parámetros de red, el tamaño de los cristalitos y los datos de microdeformación para las películas de TiO_2 y ZnO se pueden ver en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros de red del TiO₂ y ZnO obtenidos por el método del sol-gel

Semiconductor	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)	ε
ZnO	2.8178	2.8178	5.2104	16.25	3.6723
TiO ₂	3.7931	3.7931	9.5331	25.68	0.0067

4.1.1.2 Caracterización óptica

La Figura 4.2 muestra los espectros de transmitancia y el coeficiente de absorción óptica (α) de las películas de TiO₂ y ZnO en el rango de longitud de onda de 380-800 nm.

El coeficiente de absorción se calculó a partir de la transmitancia óptica cerca del borde de absorción, como se muestra en la Figura 4.2. El valor de la brecha de energía se estimó por extrapolación de una línea recta al eje de la energía del fotón, asumiendo que $\alpha = 0$ según la ecuación [101]:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (4.33)$$

Donde A es una constante, h es la constante de Plank; ν es la frecuencia y E_g es la banda prohibida. La Figura 4.2a) muestra el cálculo de la banda prohibida de la película de TiO₂, que resultó ser de 3,2 eV.

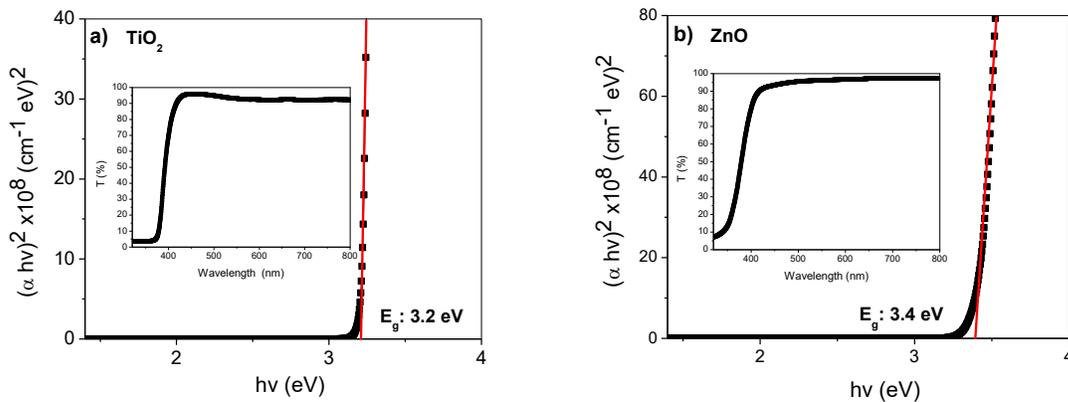


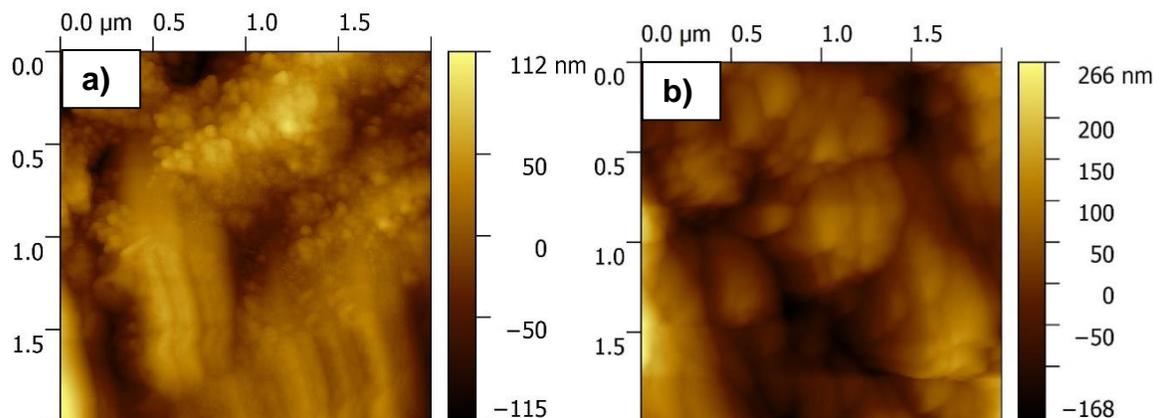
Figura 4.2 Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ del TiO₂ y b) ZnO

La gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para ZnO se muestra en la Figura 4.2b). Se encontró que la brecha de banda de la película de ZnO era de 3,4 eV para transiciones directas. Ambas bandas prohibidas son similares a las reportadas en la literatura, las cuales son de 3.2 eV [102] y 3.37-3.57 eV [103] para TiO₂ y ZnO, respectivamente.

4.1.1.3 Caracterización morfológica

Las micrografías AFM 2D y 3D de las películas delgadas de TiO₂ se muestran en las Figuras 4.3a) y 4.3c). La micrografía 2D (Figura 4.3a) mostró una forma de grano casi esférica similar. Se observa una superficie con aglomeraciones y fisuras.

La imagen 3D (Figura 4.3c) muestra el perfil de rugosidad de la película delgada de TiO₂, y la rugosidad RMS (raíz cuadrática media) es una medida de la desviación estándar del perfil de altura con respecto a la altura promedio. El valor efectivo de la película de TiO₂ es de 32,58 nm. El histograma de la distribución del tamaño de grano para la película de TiO₂ se muestra en la Figura 4.3e), donde se observa un valor de 74,34 nm. El tamaño de los cristalitas obtenidos por rayos X para esta película fue de 25,68 nm, por lo que se estima que en promedio ~ 3 cristalitas forman un grano.



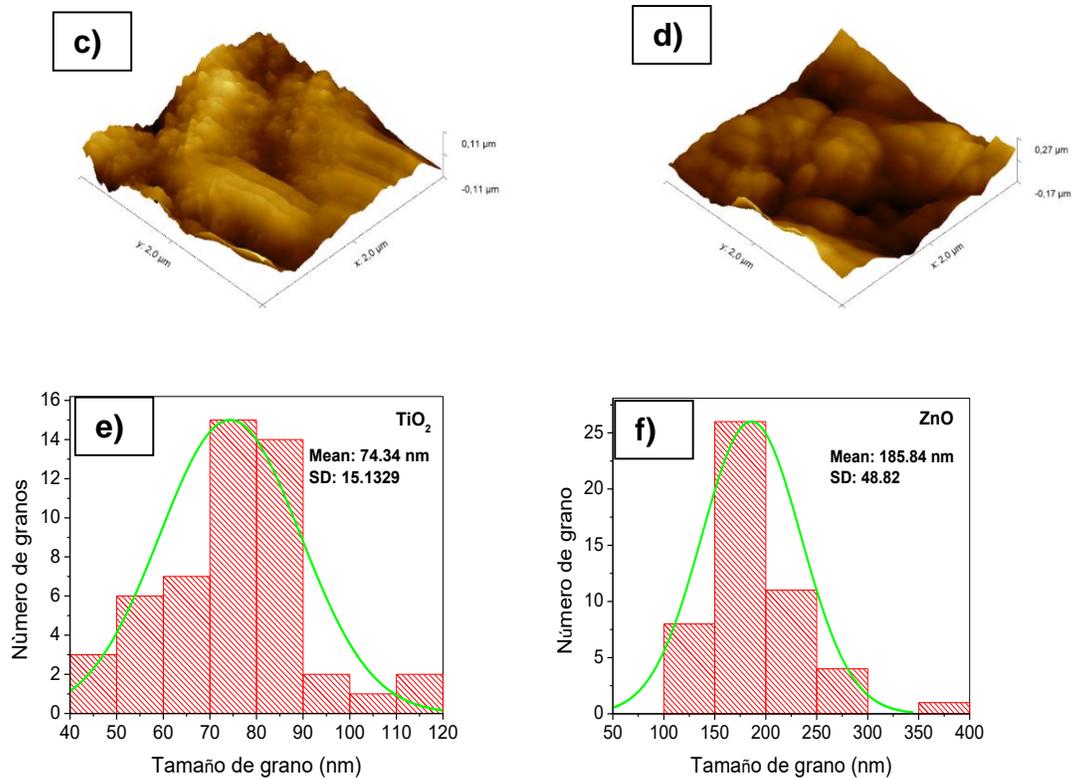


Figura 4.3 Imágenes 2D, 3D e histograma de las películas de TiO₂ (a,c,e) y ZnO (b, d, f)

Las micrografías AFM 2D y 3D de las películas delgadas de ZnO se muestran en las Figuras 4.3b) y 4.3d), respectivamente. La micrografía 2D mostró una forma de grano irregular y una superficie con aglomeraciones compactas y fisuras. La imagen 3D (Figura 4.3d) muestra el perfil de rugosidad de la película delgada de ZnO y la rugosidad rms de la película de ZnO es de 66,10 nm. El histograma de la distribución del tamaño de grano para la película de ZnO se muestra en la Figura 4.3f), donde se observa un valor de 185,84 nm, el doble del tamaño de grano de la película de TiO₂. El tamaño de los cristalitas calculado por rayos X para esta película fue de 16,25 nm, por lo que se estima que, en promedio, ~ 11 cristalitas forman un grano.

4.1.2 Películas sensibilizadas con tintes

Espectroscopia UV-Vis

La Figura 4.4 muestra los espectros UV-Vis de las semillas de achiote, la corteza del árbol de Brasil y los colorantes del árbol de Taray impregnados en las películas delgadas semiconductoras de TiO_2 y ZnO . La exploración medida fue de 300 a 700 nm en la longitud de onda del espectro.

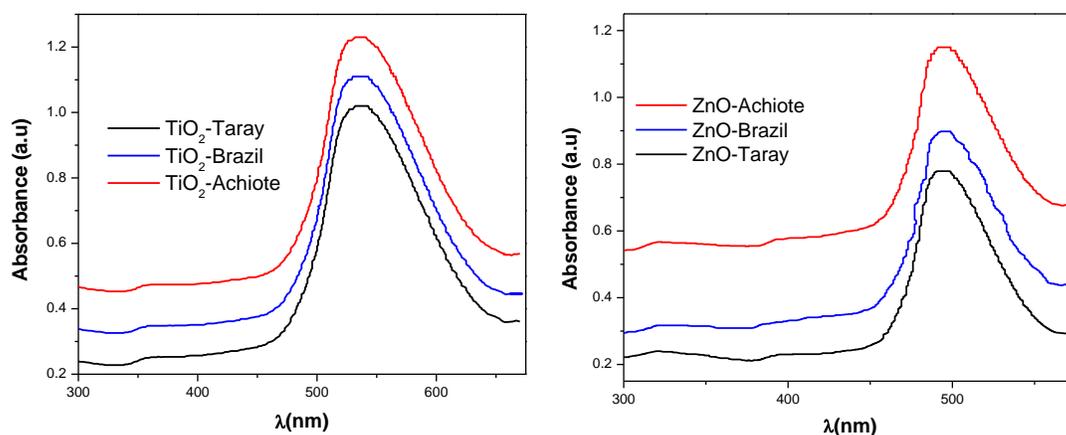


Figura 4.4 Espectros de absorción UV-Vis de tres tintes diferentes: a) Tintes depositados en una película delgada de TiO_2 y b) Tintes depositados en una película delgada de ZnO

La Figura 4.4a muestra el espectro de la película delgada de TiO_2 y de los tintes de las semillas de achiote, la corteza de los árboles de Brasil y Taray depositados en la película delgada de TiO_2 . Las películas se absorben a ~ 550 nm, lo que indica que se encuentran en la región UV-visible. Los tintes de Achiote, Brasil y Taray tuvieron la absorbancia más alta en el rango de ~ 500 - 650 nm.

El espectro de la Figura 4.4b muestra un amplio pico de absorción a 500 nm. Como se puede observar en la Figura 4.4b, los tintes tienen la absorbancia más alta en el rango de 450-550 nm.

Espectroscopia FTIR

Se utilizó espectroscopia FTIR para encontrar el grupo de anclaje presente en los tintes, el cual es el responsable de la adsorción del tinte en la película. La adsorción del tinte a la superficie de TiO_2 nanocrystalino se muestra en la Figura 4.5. Se han asignado las distintas bandas correspondientes a los grupos funcionales, que se obtuvieron a partir de estos espectros y se muestran en la Tabla 4.2.

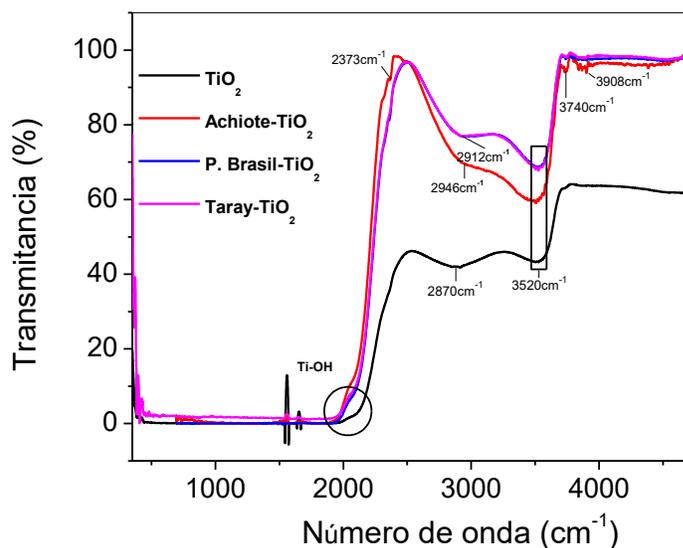


Figura 4.5 Espectro FTIR de tintes adsorbidos sobre la película de TiO_2

Tabla 4.2 Identificación de grupos funcionales a partir de los espectros FTIR del TiO_2 y TiO_2 sensibilizado con tinte

Muestra	Absorción (cm^{-1})	Banda
TiO_2	2870 3520	C-H estiramiento O-H estiramiento
Achiot- TiO_2	2373 2946 3520 3740 3908	C=N estiramiento -COOH estiramiento O-H estiramiento N-H estiramiento N-H estiramiento
Palo de Brasil- TiO_2	2912 3520	-COOH estiramiento O-H estiramiento
Taray- TiO_2	2912 3520	-COOH estiramiento O-H estiramiento

En el TiO_2 y TiO_2 sensibilizado por tintes, los picos correspondientes al estiramiento del grupo O-H aparecen a 3520 cm^{-1} , lo que confirma que los colorantes pertenecen al grupo fenólico. El pico correspondiente de TiO_2 a 2870 cm^{-1} muestra un área de absorción bien definida en la región de estiramiento C-H [104].

Las bandas espectrales del TiO_2 sensibilizado con tintes mostraron tres grupos funcionales principales (C=N, C-H, -COOH, N-H), que se obtuvieron de la región de los grupos funcionales $2000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ del espectro a 2373 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 2912 cm^{-1} y 2946 cm^{-1} correspondientes a grupos alifáticos, ácido carboxílico y aldehído. Los colorantes adsorbidos en el fotoánodo presentaron picos a 3740 cm^{-1} y 3908 cm^{-1} para el estiramiento de aminas primarias N-H. Esto confirma que los tintes están adheridos a la superficie de TiO_2 .

De acuerdo con los datos de estabilidad térmica y vibratoria obtenidos de superficies monocristalinas, el espectro FTIR de los tintes sensibilizados sobre ZnO se muestra en la Figura 4.6. Los grupos funcionales se describen en la Tabla 4.3, en esta se observa un desplazamiento de bandas debido a la sensibilización de los tintes.

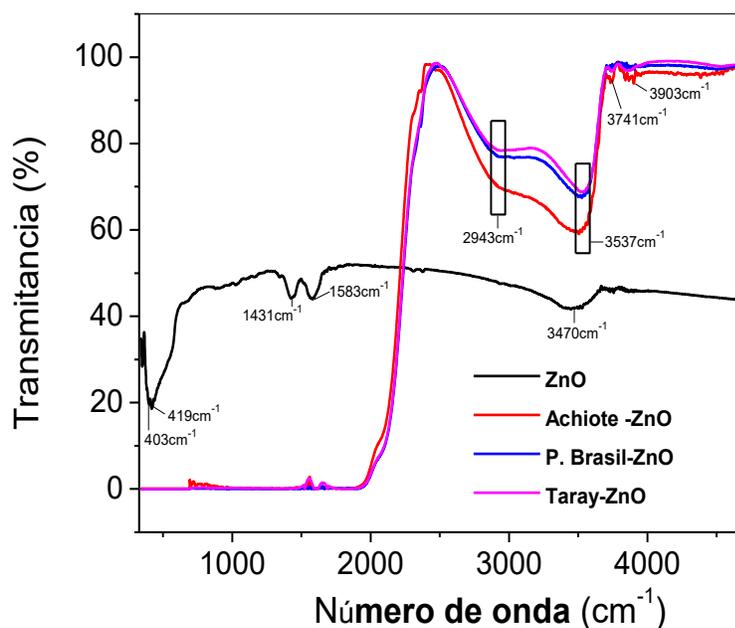


Figura 4.6 Espectro FTIR de tintes adsorbidos sobre la película de ZnO

Tabla 4.3 Identificación de grupos funcionales a partir de los espectros FTIR del ZnO y ZnO sensibilizado con tinte

Muestra	Absorción (cm ⁻¹)	Banda
ZnO	403 419 1431 1583 3470	Zn-O banda Zn-O banda C-H deformación O-H estiramiento O-H estiramiento
Achiote-ZnO	2943 3537 3741 3903	CH ₃ estiramiento -COOH vibraciones de estiramiento O-H vibraciones de estiramiento O-H vibraciones de estiramiento
Palo de Brasil-ZnO	2943 3537	CH ₃ estiramiento -COOH vibraciones de estiramiento
Taray-ZnO	2943 3537	CH ₃ estiramiento -COOH vibraciones de estiramiento

Los picos a 403 cm⁻¹ y 419 cm⁻¹ son absorciones características de los enlaces Zn-O. Las especies de O-H observadas en las nanopartículas de ZnO se identifican de la siguiente manera: 1583 cm⁻¹ y 3470 cm⁻¹. Asignado al modo de estiramiento O-H del grupo hidroxilo [105]. Se utilizó espectroscopia FTIR para identificar los grupos funcionales de los tintes sensibilizados sobre ZnO y poder observar si se produjo anclaje. Los espectros de los tintes sensibilizados en ZnO mostraron las mismas bandas IR posicionadas en 2943 cm⁻¹, 3537 cm⁻¹, 3741 cm⁻¹ y 3903 cm⁻¹, las cuales fueron obtenidas de la región del grupo funcional 2000-4000 cm⁻¹, correspondiente a los grupos metilo y ácido carboxílico. La absorción de hidrógeno O-H asociada aparece en el rango de 3600-3200 cm⁻¹ como una banda ancha e intensa.

4.1.3 Desempeño de la DSSC

La Figura 4.7 muestra los niveles de energía del TiO₂, ZnO, tintes de Achiote, corteza de Palo de Brasil, Taray y electrolito I-/I3-redox.

Las moléculas de tinte inyectan un electrón en la banda de conducción (EC) del TiO₂ o ZnO dejando el tinte en su estado oxidado. El tinte se restaura a su estado fundamental mediante la transferencia de electrones desde el par redox. La regeneración del sensibilizador por electrolito de yoduro/triyoduro da como resultado la recombinación del electrón de la banda de conducción con el tinte oxidado [106].

Para una inyección eficiente del electrón del tinte excitado en el semiconductor de óxido metálico TiO₂ o ZnO, el nivel LUMO del tinte debe ser mayor que el borde de la banda de conducción del semiconductor. La energía de LUMO de todos los tintes se encuentra por encima de CB del TiO₂ y ZnO, lo que da como resultado una inyección de electrones efectiva desde el LUMO del tinte en el CB de TiO₂ y ZnO. Además, la energía del HOMO de todos los tintes se encuentra por debajo del nivel de energía del electrolito redox I⁻/I₃⁻. Sin embargo, para la regeneración del tinte oxidado, se requiere la fuerza impulsora suficiente ($E_{I^-/I_3^-} - E_{HOMO}$). En la Figura 4.7 se puede observar que la mayor probabilidad de regeneración del tinte corresponde al tinte de Taray, debido a su mayor fuerza motriz.

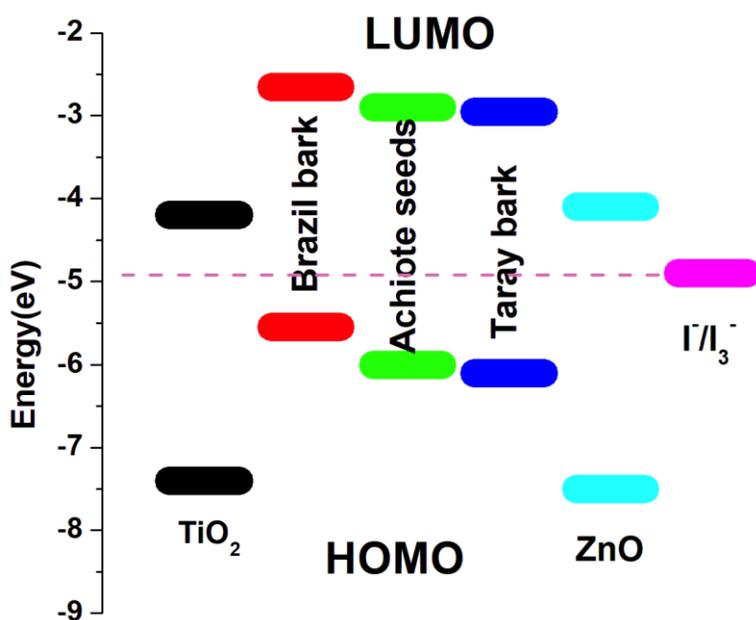


Figura 4.7 Diagrama de nivel de energía para TiO₂, ZnO, tintes de achiote, Palo de Brasil, Taray y electrolito I⁻/I₃⁻

La Figura 4.8 muestra las características J-V de las DSSC basadas en TiO₂/tinte y ZnO/tinte. A partir de las características J-V, los parámetros de rendimiento fotovoltaico, como el voltaje de circuito abierto (Voc), la densidad de corriente de cortocircuito (Jsc), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de energía (η), de las DSSC fabricadas se determinan en la Tabla 4.4.

La eficiencia η, la densidad de corriente en cortocircuito Jsc, el voltaje abierto Voc, el factor de llenado FF y la intensidad de la luz incidente (Pin) están relacionados por las siguientes expresiones [107]:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (4.34)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{(J_{sc} V_{oc})} \quad (4.35)$$

El factor de llenado puede tener valores entre 0 y menos de 1 y está definido por la relación de la potencia máxima, donde Pmax es la potencia máxima de la celda solar por unidad de área.

Tabla 4.4 Parámetros fotovoltaicos de las DSSC

Celdas	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF	Eficiencia (%)
ZnO- Achiote	6.88	0.703	0.63	3.09
ZnO- Palo de Brasil	6.92	0.712	0.57	2.81
ZnO- Taray	6.28	0.717	0.56	2.54
TiO ₂ - Achiote	9.36	0.69	0.56	3.65
TiO ₂ - Palo de Brasil	9.24	0.69	0.57	3.63
TiO ₂ - Taray	9.15	0.70	0.62	3.98

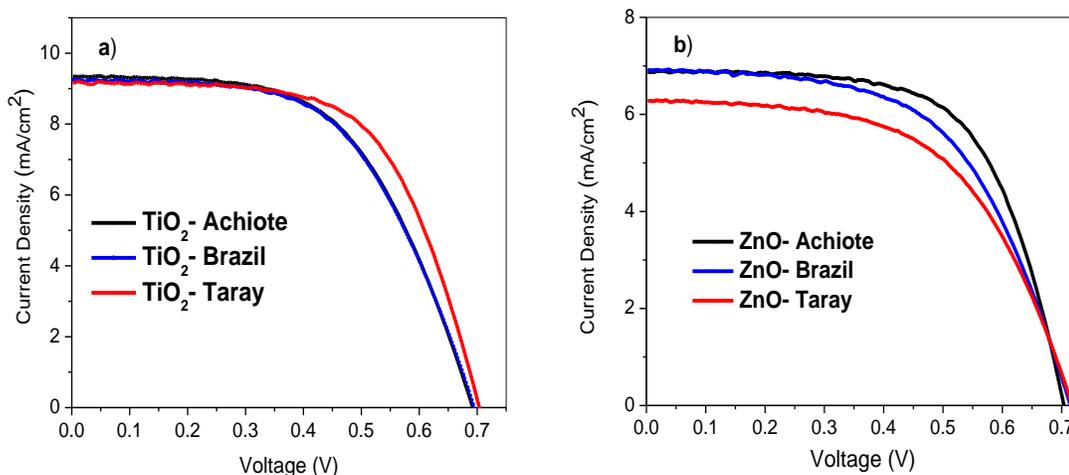


Figura 4.8 Características J-V de las DSSC, a) Curvas J-V del dispositivo basado en TiO_2 y b) Curvas J-V del dispositivo basado en ZnO

Se puede observar que la variación en el rendimiento de las DSSC medidas en el caso de diferentes celdas con colorantes y semiconductores es mínima. Las eficiencias de conversión del TiO_2 fueron $\eta=3,65$, $3,63$ y $3,98$ %, y las de las DSSC basadas en ZnO de $\eta=3,09$, $2,81$ y $2,54$ % para la semilla de achioté, la corteza de palo de Brasil y la corteza de Taray, respectivamente. Se mostró una eficiencia de conversión máxima de $3,98\%$, correspondiente a la celda a base de TiO_2 sintetizada con colorante de corteza de Taray.

Se observó que las mayores eficiencias corresponden a celdas basadas en TiO_2 . Esta diferencia se debe a varios factores: tamaño de partícula, mejor interacción química entre TiO_2 y el tinte en comparación con ZnO , mejor inyección de electrones desde el LUMO del tinte en el CB del TiO_2 , mejor regeneración del tinte con el TiO_2 . Según Gómez-Ortíz *et al.* [108] indican que el rendimiento de la inyección para sustratos de ZnO es particularmente bajo, ya sea debido a una superposición limitada de los estados excitados del tinte y la banda de conducción del ZnO , o debido a una adsorción e interacción muy débiles del tinte con la superficie del ZnO .

La alta eficiencia también puede explicarse por la mayor absorción debido al aumento en el número de moléculas del tinte adsorbidas en la superficie de TiO₂. El tinte sensibilizador también es un factor clave para los parámetros de las celdas solares DSSC [109].

Sin embargo, se encontró que el valor de eficiencia de la DSSC basada en ZnO era bastante similar y, en algunos casos, bueno en comparación con los estudios con estructuras de nanopartículas de ZnO en la literatura [110, 111]. También se observa que los valores de Voc son similares en todos los casos debido a que el valor del voltaje de circuito abierto está determinado principalmente por la diferencia entre el nivel de energía de Fermi de los fotoánodos de TiO₂ y ZnO.

El fotón incidente para la eficiencia de conversión de corriente (IPCE) se puede describir como el producto de cuatro términos:

$$IPCE(\lambda) = \eta_{LHE}\eta_{inj}\eta_{reg}\eta_{cc} \quad (4.36)$$

donde, η_{LHE} , η_{inj} , η_{reg} y η_{cc} son la eficiencia de recolección de luz, la eficiencia de inyección de carga, la eficiencia de regeneración de carga del tinte oxidado y la eficiencia de recolección de electrones inyectados en el sustrato conductor, respectivamente [116-119].

La Figura 4.9 muestra los espectros IPCE de las DSSC basadas en TiO₂/tinte y ZnO/tinte. Se realizaron mediciones de IPCE para comprender el Jsc de la celda en función de los sustratos de TiO₂ y ZnO. En general, los valores de IPCE obtenidos para las DSSC basadas en TiO₂ fueron más altos que los valores de IPCE para las celdas basadas en ZnO.

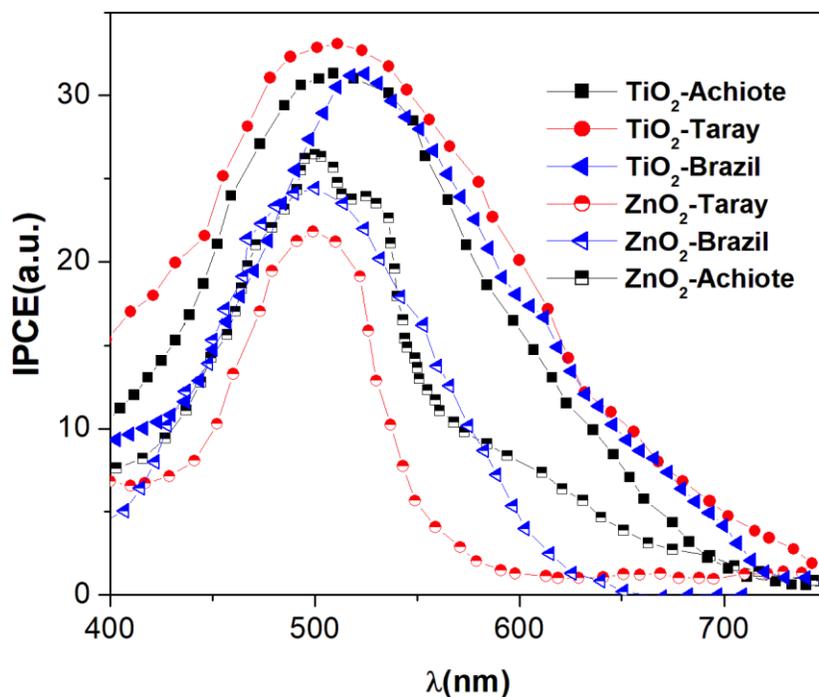


Figura 4.9 Espectros IPCE de DSSC. Curvas IPCE de los dispositivos basados en a TiO_2 y ZnO

El pico IPCE en la longitud de onda más larga es generado por los tintes. Los valores más altos de J_{sc} se deben a su mayor absorción y mayor fuerza impulsora para la regeneración del tinte. El IPCE más alto de TiO_2 /tinte es consistente con el J_{sc} grande obtenido en las mediciones de J-V [120-123].

4.2 Celdas solares sensibilizadas con tinte N719

4.2.1 Semiconductor TiO_2

4.2.1.1 Caracterización estructural

Para conocer las propiedades estructurales del semiconductor TiO_2 por *sol-gel* y conocer las fases cristalinas presentes, se realizó la caracterización de difracción por rayos X. Los difractogramas se presentan a continuación:

Sol-gel

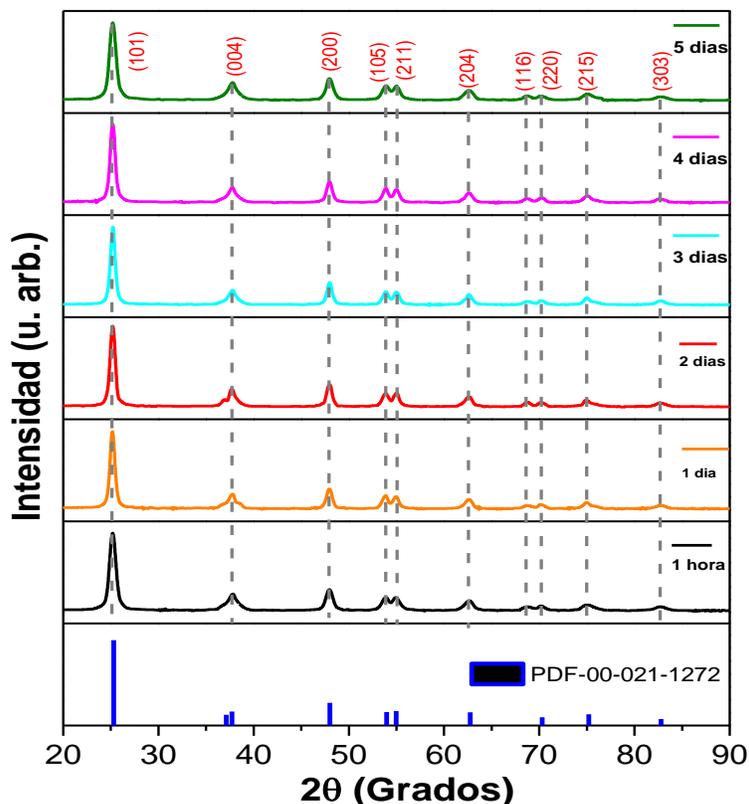


Figura 4.10 Patrón de difracción de polvos de TiO₂ con diferentes tiempos de agitación

En la Figura 4.10, se presenta un comparativo de patrones de difracción de los polvos obtenidos de TiO₂ con diferentes tiempos de agitación a partir de 1 hora hasta 5 días; en ellos se observan difracciones en 25.40°, 38.02°, 48.08°, 54.5°, 55.08°, 62.9°, 68.81°, 70.30°, 75.19°, 83.07°, las cuales corresponden a los planos de difracción (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) y (303), respectivamente, acorde a la tarjeta JCPDS-ICDD 00-021-1272. Estos planos corresponden a la estructura anatasa tetragonal; se observa una intensidad alta y definida en el pico característico de la fase anatasa (101), no se observa presencia de otra fase, lo cual confirma una cristalización de la fase en los polvos obtenidos y los parámetros utilizados para el tratamiento térmico de 500°C durante 3 horas para

todas las muestras. Los picos con mayor definición e intensidad son pertenecientes a las agitaciones de 2, 3 y 5 días.

El tamaño del cristal se calculó utilizando la ecuación de Scherrer y el (FWHM) del pico de difracción (101); los parámetros de red fueron calculados con los picos (004) y (200) usando la relación $a=b=2*d_{004}$ y $c=4*d_{200}$, los resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de TiO_2 por sol-gel

Tiempo de agitación	d(Å)	(FWHM)	Tamaño del cristal (nm)	Parámetros de Red		Volumen de la celda (Å)³
				a (200)	c (004)	
1 hora	3.5306	0.603	13.5103	4.2495	6.9395	125.32
1 día	3.5330	0.608	13.3987	4.2425	6.9441	125.57
2 días	3.5340	0.592	13.7607	4.2535	6.9460	125.67
3 días	3.5361	0.609	13.3761	4.2562	6.9504	125.91
4 días	3.5303	0.624	13.0557	4.2490	6.9387	125.27
5 días	3.5319	0.786	10.3646	4.2510	6.9420	125.45

Se observó que el tamaño del cristal se mantuvo inestable para cada una de las muestras con diferentes tiempos, mostrándose una línea que decrece y aumenta. En este caso, el tiempo en la agitación del método de sol-gel altera la transformación de fase, por lo cual disminuye y aumenta la cristalinidad, y por consiguiente, inhibe el crecimiento del cristal, esta inhibición por parte del tiempo de reacción se puede explicar en términos de la formación de enlaces Ti-O. Otro elemento que se observó al analizar los resultados obtenidos es que no existe relación entre la disminución del tamaño del cristal y el aumento en el volumen de la celda a medida que se aumenta el tiempo de agitación; esto sugiere que puede existir influencia de los radios iónicos del TiO_2 en el volumen de la celda [112]. Comparando los datos

obtenidos, se puede mencionar que el polvo obtenido agitado durante 2 días presenta mejor cristalinidad y un aumento en el tamaño del cristal, esto puede deberse a una mejor distribución del material al momento de la formación de los enlaces del titanio con el oxígeno.

Para conocer las fases presentes del TiO_2 sintetizado por método de microondas, los polvos obtenidos fueron caracterizados para analizar la cristalinidad y el tamaño de cristal. Las fases correspondientes a cada uno de los ángulos y planos se identificaron y se compararon cada uno de ellos. Los gráficos comparativos se muestran a continuación:

Microondas Asistida

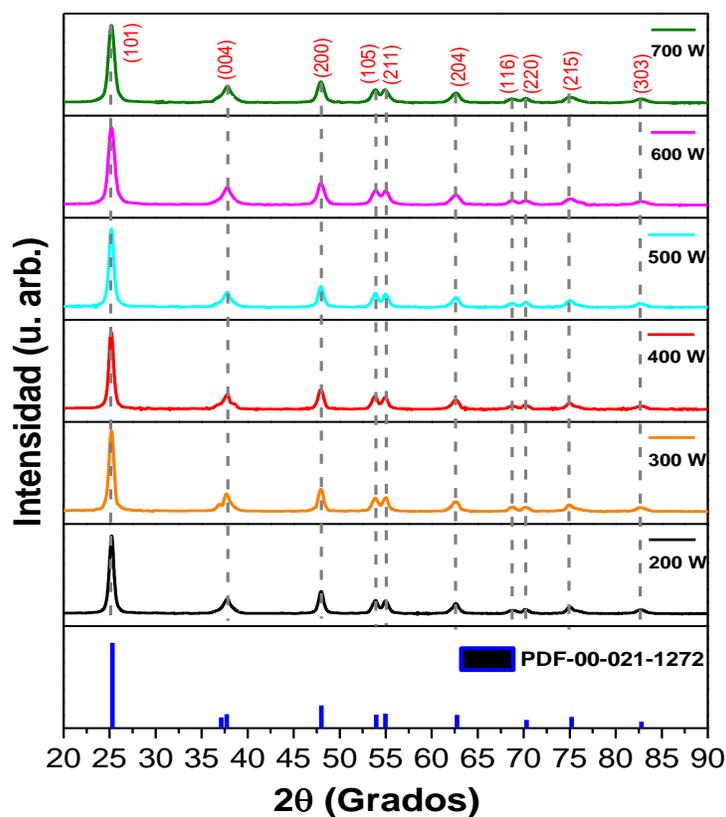


Figura 4.11 Patrón de difracción de polvos de TiO_2 con diferentes potencias

En la Figura 4.11, se presentan los patrones de difracción pertenecientes a los polvos de TiO₂ obtenidos mediante el método de síntesis de *microondas asistida* a diferentes potencias: 200-700 W. Se encontraron difracciones en 25.22°, 37.79°, 48.20°, 53.92°, 55.16°, 62.93°, 68°, 70.37°, 75.33°, 82.79°, que corresponden a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (303), respectivamente, para determinar el tipo de fase al que corresponden cada uno de los ángulos y planos se utilizó la tarjeta JCPDS-ICDD 00-021-1272. Se observan cambios en la cristalinidad conforme a la variación de potencias, los picos más definidos y con mayor cristalinidad corresponden a la potencia de 300 W pertenecientes a la fase anatasa. Esta fase puede formarse a temperaturas de 450°C, el método de microondas asistida permitió obtener la fase anatasa cristalina sin realizar tratamiento térmico a los polvos obtenidos.

Como se mencionó anteriormente, el tamaño del cristal se calculó utilizando el pico de difracción (101); los parámetros de red fueron calculados con los picos (004) y (200) usando la relación $a=b=2*d_{004}$ y $c=4*d_{200}$, en la Tabla 4.6 son descritos.

Tabla 4.6 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de TiO₂ por microondas asistida

Potencia (W)	d(Å)	(FWHM)	Tamaño del cristal (nm)	Parámetros de Red		Volumen de la celda (Å)³
				a (200)	c (004)	
200	3.5319	0.786	10.3646	4.2510	6.9420	125.45
300	3.5156	0.6981	11.6723	4.2315	6.9101	123.73
400	3.5143	0.699	11.6575	4.2299	6.9075	123.59
500	3.5186	0.6916	11.7815	4.2350	6.9158	124.04
600	3.5119	0.6902	11.8062	4.2294	6.9067	123.55
700	3.5070	0.7615	10.7018	4.2211	6.8931	122.82

El tamaño del cristal muestra una inestabilidad en cuanto al crecimiento de este, debido a que no es constante, se puede observar que crecen y decrecen. La cristalinidad puede estar relacionada con la tangente de pérdida ($\tan\delta$) del solvente, que se define como la capacidad de atracción de las microondas por parte del solvente [113]. En este caso, se usó el etanol como solvente, el cual es clasificado como un material dieléctrico con alta absorción de la radiación de microondas por lo que el calentamiento ocurre de manera homogénea y rápida, esto último provoca la inestabilidad en el crecimiento del cristalito con respecto a las potencias.

Se puede observar que para diferente potencia se muestran cambios en la cristalinidad, los cambios en la cristalinidad del material suceden debido a la temperatura de calcinación, la fase anatasa cristalina puede formarse a temperaturas de 450°C, el método asistido por microondas permitió obtener la fase anatasa cristalina sin realizar tratamiento térmico a los polvos obtenidos. El efecto de radiación microondas, temperatura, tiempo de reacción y potencia tienen importante influencia en la cristalinidad del material, morfología controlable, entre otros, así mismo, tamaño de partícula y formación de aglomerados crecen a mayor tiempo de reacción, es por ello que se utilizaron tiempos de reacciones cortos para evitar aglomeraciones, crecimiento de partícula y así el producto resultante fuese lo más homogéneo posible, estos efectos anteriormente descritos fueron analizados por A. Mohadesi & Ranjbar [114].

En la Figura 4.12, se presenta una comparativa de los parámetros de red de los polvos obtenidos mediante los dos métodos de síntesis, en donde se puede observar que los parámetros de red en los polvos obtenidos mediante sol-gel y microondas asistida presentan un aumento y/o disminución, esta tendencia indica que algunos esfuerzos aumentan con la temperatura de tratamiento o en la reacción, otros disminuyen por la relajación de las nanoestructuras; sin embargo, la coincidencia es importante en los materiales semiconductores ya que permiten formar una región con un ancho de banda prohibida distinto sin variar la red cristalina.

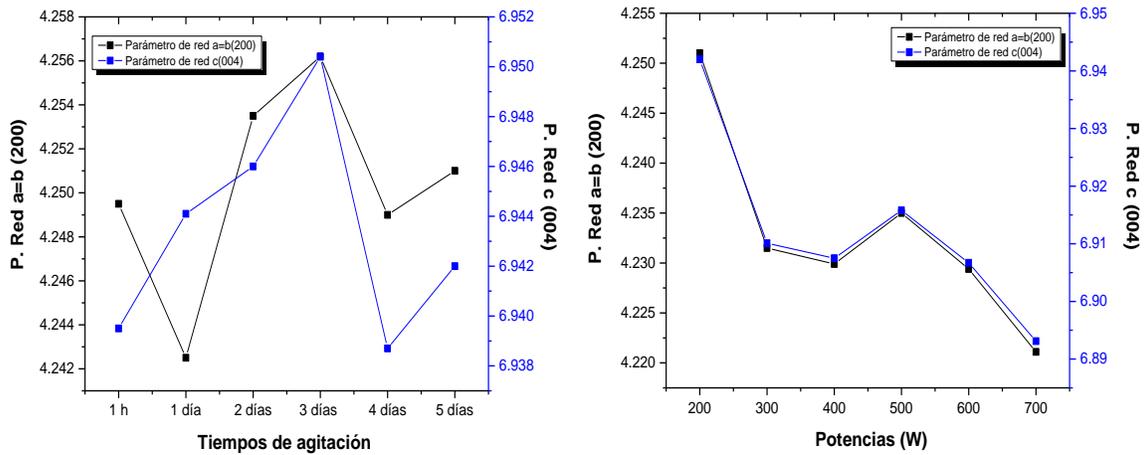


Figura 4.12 Comparativo entre los parámetros de red en los dos métodos de síntesis para el TiO_2

4.2.1.2 Caracterización morfológica

Se realizó la caracterización por SEM para observar y conocer la morfología superficial. Las Figuras 4.13 y 4.14 muestran los resultados obtenidos del estudio que se realizó al TiO_2 preparado por ambas rutas.

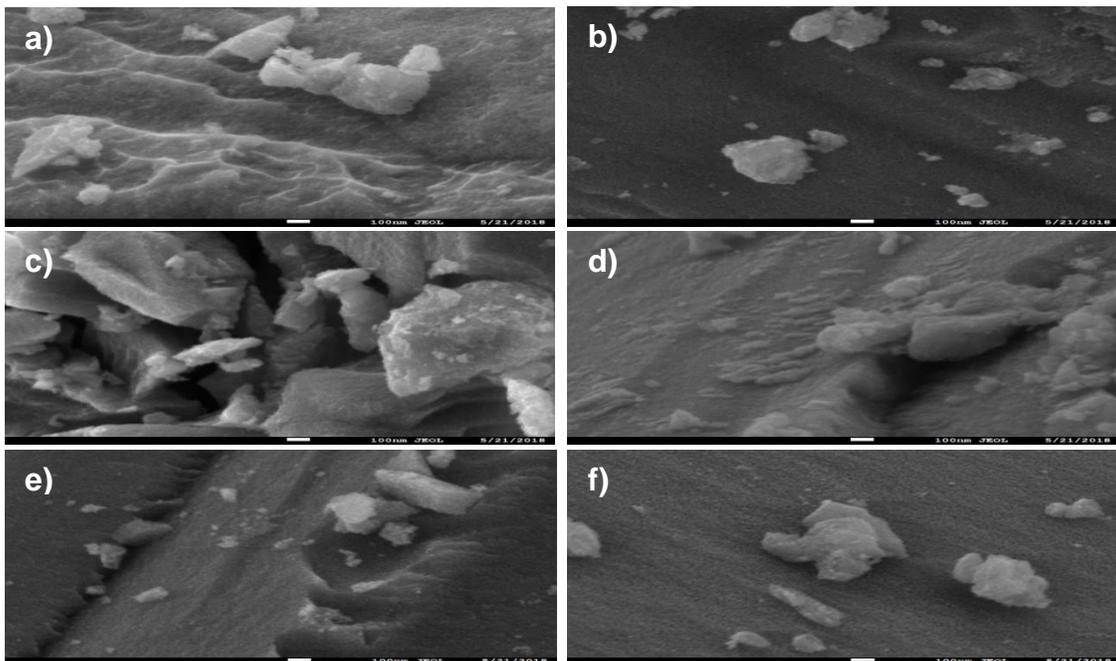


Figura 4.13 Imágenes SEM de los polvos de TiO_2 por sol-gel: a) 1h, b) 1 día, c) 2 días, d) 3 días, e) 4 días y f) 5 días

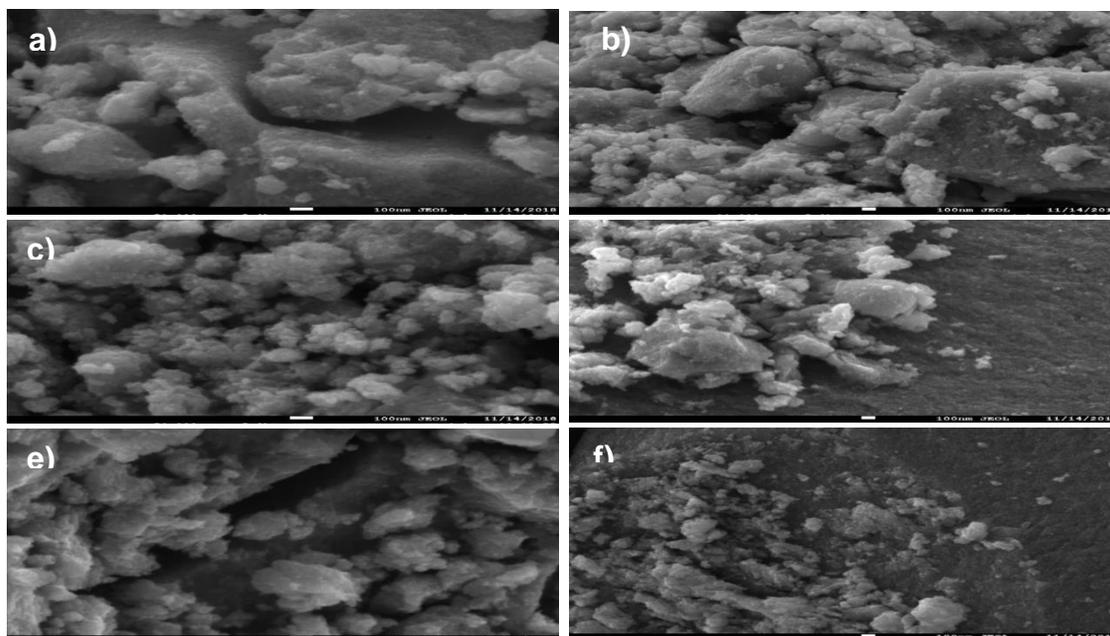


Figura 4.14 Imágenes SEM de los polvos de TiO_2 por microondas asistida: a) 200w, b) 300w, c) 400w, d) 500w, e) 600w y f) 700w

En los resultados obtenidos por las imágenes de microscopía SEM se pudieron identificar diferentes microestructuras consideradas como aglomeraciones. En la primera micrografía correspondiente al método de sol-gel a diferentes tiempos de agitación (1h y 1-5 días) se puede observar que tienen forma esférica irregular y las partículas se encuentran distribuidas de manera dispersa. Para determinar el tamaño del grano, se usó el programa Image J en donde se obtuvieron nanopartículas con un tamaño promedio de 15 a 50 nm. A medida que se aumenta el tiempo de agitación, se presentan partículas de mayor tamaño, lo que pone en evidencia el efecto del tiempo de agitación sobre la microestructura del sólido [115]. La segunda micrografía ilustra la morfología de los polvos sintetizados por el método de microondas asistida a diferentes potencias (200, 300, 400, 500, 600 y 700 W) se observa que las nanopartículas tienden a aglomerarse como se muestran en todos los casos presentados en dicha figura debido a la alta superficie; estas morfologías son similares a las reportadas por Thangavelu et al., quién reportó que los polvos de titanio tienden a aglomerarse [116]. La misma tendencia de comportamiento de las nanopartículas de TiO_2 se observa en la Figura 4.13 donde se muestran las

nanopartículas sintetizadas por el método de sol-gel. Para comparar el tamaño de partículas obtenidos mediante los dos métodos empleados en este trabajo se pueden considerar varios referentes. En este caso, el tamaño de las nanopartículas por microondas presentó un tamaño del orden de 100 nm.

4.2.1.3 Caracterización óptica

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrofotómetro Jasco modelo v670 con un intervalo de trabajo de 200-400 nm. Los valores de la banda prohibida fueron calculados de los espectros de reflectancia difusa utilizando la función de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.37)$$

Donde $F(R)$ es equivalente al coeficiente de absorción [117]. La energía de la banda prohibida fue calculada mediante extrapolación lineal del eje de abscisas de la representación $[F(R) \cdot (\hbar \cdot \nu)]$.

Los resultados de E_g para polvos de TiO_2 son reportados por Scremin Bonelli [118]; se puede observar claramente que estos valores se encuentran en 3.2 eV. La variación respecto a los valores de E_g reportados para el TiO_2 puede ser asociada a los métodos de síntesis, los cuales afectan directamente las propiedades ópticas y estructurales de las nanopartículas, presentando en algunos casos aumento de la brecha de energía del TiO_2 [119]; de igual manera se reporta que los reactivos empleados en las síntesis de los polvos también influyen sus propiedades [120]. La Figura 4.15 muestra las gráficas de la variación de la brecha de energía de las muestras de TiO_2 por sol gel y microondas asistida.

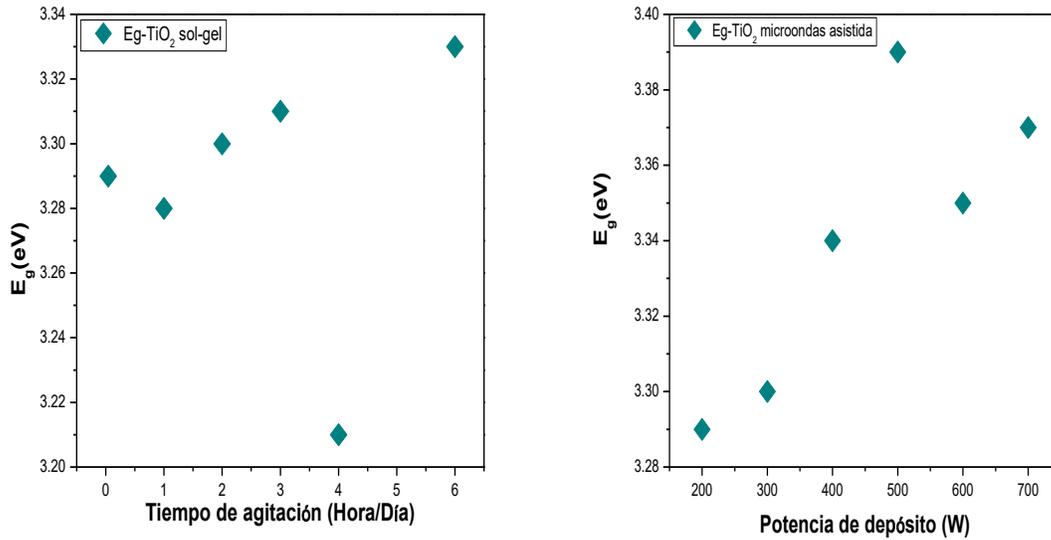


Figura 4.15 Variación de brechas de energía del TiO₂, a) sol-gel y b) microondas asistida

En ambos casos, se observa aumento y disminución en la brecha de energía de acuerdo al incremento en el tiempo de agitación, con respecto al método de *sol-gel* y aumento en la potencia, en el método por *microondas asistida*. Cabe mencionar que el band gap se ajusta con la temperatura de tratamiento térmico que se realiza a las nanopartículas, sin embargo, únicamente se realizó tratamiento térmico a los polvos de sol-gel, en el caso de los polvos obtenidos por microondas no se realizó ningún tratamiento térmico, aun así, se ajustaron los band gap muy cercanos a lo reportado, ya que el efecto de microondas permite obtener material más cristalino a baja temperatura. Se pudo observar también que siguen la misma tendencia en comparación con los análisis de XRD obtenidos, sin embargo, los valores de las bandas de energía prohibida obtenidos para las muestras de TiO₂ sintetizadas por los métodos de *sol-gel* y *microondas asistida* están en concordancia con los valores reportados en la literatura para muestras con otros métodos de síntesis.

4.2.2 Semiconductor ZnO

4.2.2.1 Caracterización estructural

Difracción de rayos X (DRX)

Las propiedades estructurales del semiconductor ZnO, y las modificaciones que se realizaron para controlar los tamaños de partículas por el método de sol-gel se estudiaron mediante la caracterización de difracción por rayos X. Los difractogramas se muestran a continuación:

Sol-gel

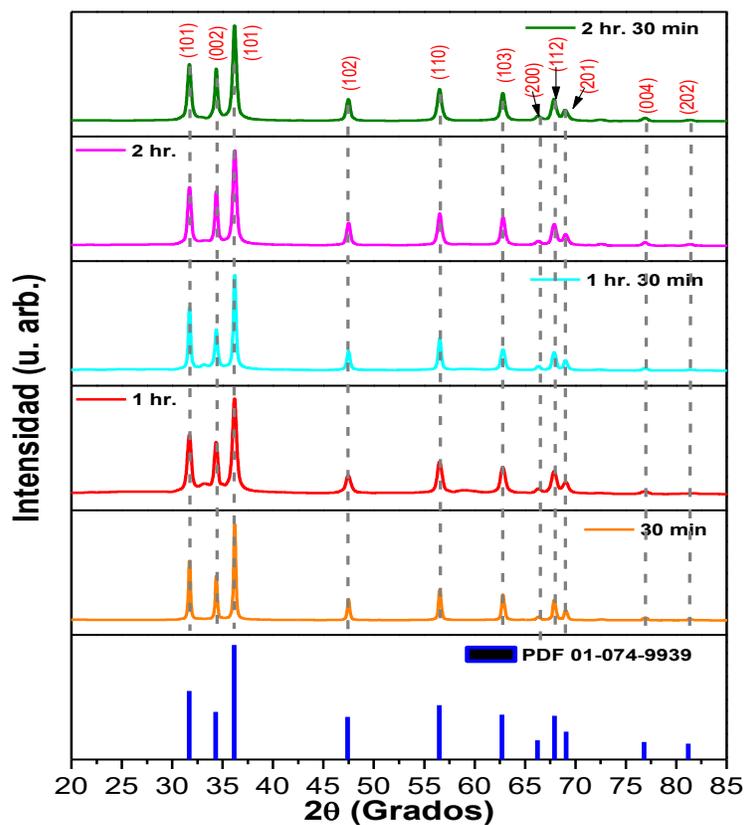


Figura 4.16 Patrón de difracción de polvos de ZnO con diferentes tiempos de agitación

En la Figura 4.16, se presenta un comparativo de patrones de difracción de los polvos obtenidos de ZnO con diferentes tiempos de agitación a partir de 30 min, 1h, 1h 30 min, 2h y 2h 30 min; se observan difracciones en 31.50°, 34.38°, 35.98°, 47.53°, 56.62°, 62.76°, 66.50°, 68.36°, 69.44°, las cuales corresponden a los planos de difracción (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201), de acuerdo a la tarjeta JCPDS-ICDD 01-074-9939. Los planos corroboran la formación del ZnO con estructura hexagonal tipo wurzita; además, se confirmó que los polvos obtenidos estaban libres de impurezas ya que no se detectaron picos característicos de otra fase posible existente. Se observa una intensidad alta y definida en el pico característico de la fase (101); sin embargo, los picos con mayor definición e intensidad son pertenecientes a las agitaciones de 30 min, 1h 30 min y 2h.

El tamaño del cristal se calculó utilizando la ecuación de Scherrer y el (FWHM) del pico de difracción (101); los parámetros de red fueron calculados con los picos (100) y (002) usando la relación $a=b=2*d_{100}$ y $c=1*d_{002}$, los resultados se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de ZnO por sol-gel

Tiempo de agitación	d(Å)	(FWHM)	Tamaño del cristal (nm)	Parámetros de Red		Volumen de la celda (Å)³
				a (200)	c (004)	
30 min	2.8216	0.461	17.9271	3.3961	5.5459	55.39
1h	2.8183	0.247	33.4622	3.3921	5.5394	55.20
1h 30min	2.8201	0.396	20.8706	3.3942	5.5428	55.30
2h	2.8182	0.431	19.1767	3.3920	5.5392	55.19
2h 30min	2.8224	0.410	20.1566	3.3970	5.5474	55.44

De acuerdo a los espectros de difracción asociados a cada uno de los planos mencionados anteriormente se calcularon los parámetros de red y el tamaño del

cristalito. Se observó que el tamaño del cristalito decreció y aumentó respecto al tiempo de agitación. Es bien sabido que, la estructura y morfología del óxido resultante depende de la contribución relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación en el método de sol-gel, estas contribuciones se pueden optimizar por el ajuste cuidadoso de las condiciones experimentales que están relacionadas a parámetros internos y externos [121], este último fue de particular estudio debido al tiempo y velocidad de agitación. Los valores más bajos para el tamaño del cristal son obtenidos para los tiempos de 30 minutos y 2 horas; los valores más altos se obtienen con los tiempos de 1 hora, 1 hora 30 minutos y 2 horas con 30 minutos, respectivamente.

Los datos obtenidos de los polvos se compararon, observándose que el polvo obtenido agitado durante 1 hora presenta un aumento en el tamaño del cristal, como se mencionó con anterioridad, esto puede deberse a la distribución del material al momento de la formación de los enlaces, en este caso, del zinc con el oxígeno.

La caracterización del ZnO sintetizado por el método *microondas asistida* fue realizada a partir de patrones de difracción de rayos X para la identificación de la fase cristalina, y obtención de los valores como tamaño del cristal y parámetros de red. A continuación, la Figura 4.17 muestra los difractogramas de los polvos obtenidos:

Microondas Asistida

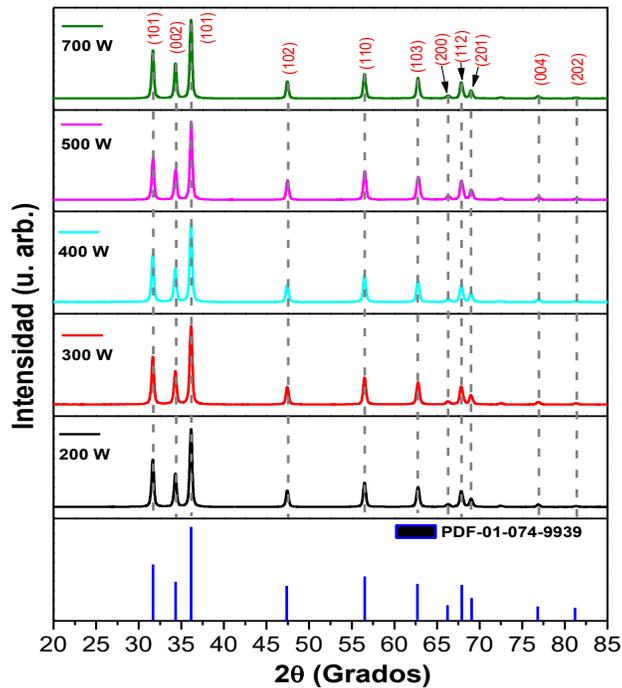


Figura 4.17 Patrón de difracción de polvos de ZnO con diferentes potencias

La Figura 4.17 muestra los patrones de difracción de rayos X para las muestras obtenidas mediante el método de síntesis de *microondas asistida* a diferentes potencias: 200, 300, 400, 500 y 700 W, respectivamente. La identificación de fase cristalina en cada patrón de difracción de rayos X de las muestras se llevó a cabo utilizando los datos de la tarjeta JCPDS-ICDD 01-074-9939. Las posiciones de los máximos de ZnO se encontraron en 31.60° , 34.39° , 36.25° , 47.58° , 56.42° , 62.95° , 66.36° , 67.91° , 69.15° , 72.56° , 76.90° , correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202). Se observa que la dirección preferencial para todos los polvos obtenidos es (101), aunque los picos más definidos y de mayor intensidad corresponden a la potencia de 700 W. La existencia de los planos mencionados anteriormente describe una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita para los polvos bajo estudio.

La cristalinidad de las muestras se ve afectada conforme el aumento de la potencia ya que se observa que a mayor potencia existe una disminución de los picos y la cristalinidad, cabe señalar que a partir de los 700 W se origina nuevamente un aumento de la cristalinidad. Con base en los planos identificados en la Figura 4.56, se calculó el tamaño del cristal mediante la ecuación anteriormente descrita y los parámetros de red *a* y *c* con los picos (100) y (002). Los valores obtenidos de los cálculos se condensan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de ZnO por microondas asistida

Potencia (W)	<i>d</i>(Å)	(FWHM)	Tamaño del cristal (nm)	Parámetros de Red		Volumen de la celda (Å)³
				<i>a</i> (200)	<i>c</i> (004)	
200	2.8259	0.317	26.0674	3.4012	5.5542	55.6111
300	2.8250	0.331	24.9655	3.4002	5.5525	55.5939
400	2.8246	0.331	24.9658	3.3997	5.5517	55.5683
500	31.682	0.312	26.4882	3.3964	5.5464	55.4095
700	2.8248	0.314	26.3173	3.4000	5.5522	55.5837

En la Tabla 4.8 se muestran los tamaños de cristal obtenidos para cada potencia, como se puede apreciar en la tabla el tamaño del cristal depende de la potencia. El tamaño del cristal se ve afectado debido al tiempo de reacción en el equipo de microondas ya que el tiempo de cinética de reacción fue de 30 minutos, es considerado que, a mayor tiempo de cinética de reacción, el tamaño del cristal tiende a crecer [122]. También la potencia es crucial para lograr obtener tamaños de cristal pequeños, como se puede observar en la tabla a medida que la potencia incrementa para las síntesis realizadas, existe la influencia de la cinética de la reacción debido a que ocurre de forma más rápida generando mayor presión en el tubo de teflón donde se encuentra la solución por lo que al analizar las diferentes muestras, se observó un ligero decremento y aumento del tamaño del cristalito al variar las potencias. Los datos fueron comparados, y se pudo apreciar que en la

potencia de 500W se logró un aumento en el tamaño del cristal. En la Figura 4.18 se muestra un comparativo de los parámetros de red obtenidos para las muestras de ZnO obtenidas mediante los dos procesos de síntesis.

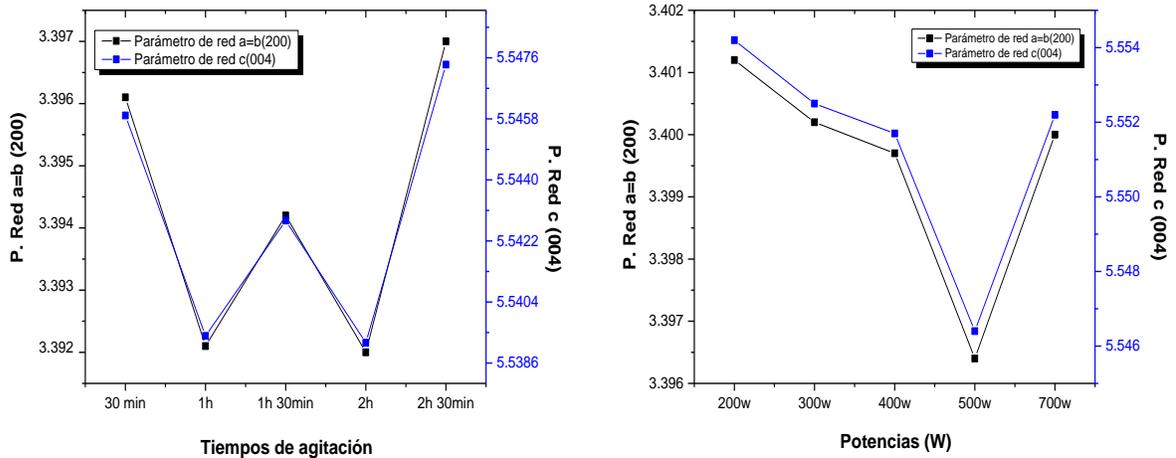


Figura 4.18 Comparativo entre los parámetros de red en los dos métodos de síntesis para el ZnO a) Tiempos de agitación y b) Potencias de depósito

El realizar el cálculo de los parámetros de red permitió identificar los corrimientos apreciables en cuanto a la diferencia de valores en los parámetros de red, considerando que los valores reportados para a y c del ZnO son: $a=3.25 \text{ \AA}$ y $c=6.42 \text{ \AA}$ [123, 124]. Como se mencionó anteriormente, los corrimientos indican cambios al interior de la matriz del material. Dicho cambio se puede relacionar con la presencia de alguna impureza.

4.2.2.2 Caracterización morfológica

Se realizó la caracterización por SEM para conocer la morfología del material. Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran los resultados obtenidos de los polvos de ZnO sintetizados por los dos métodos de síntesis.

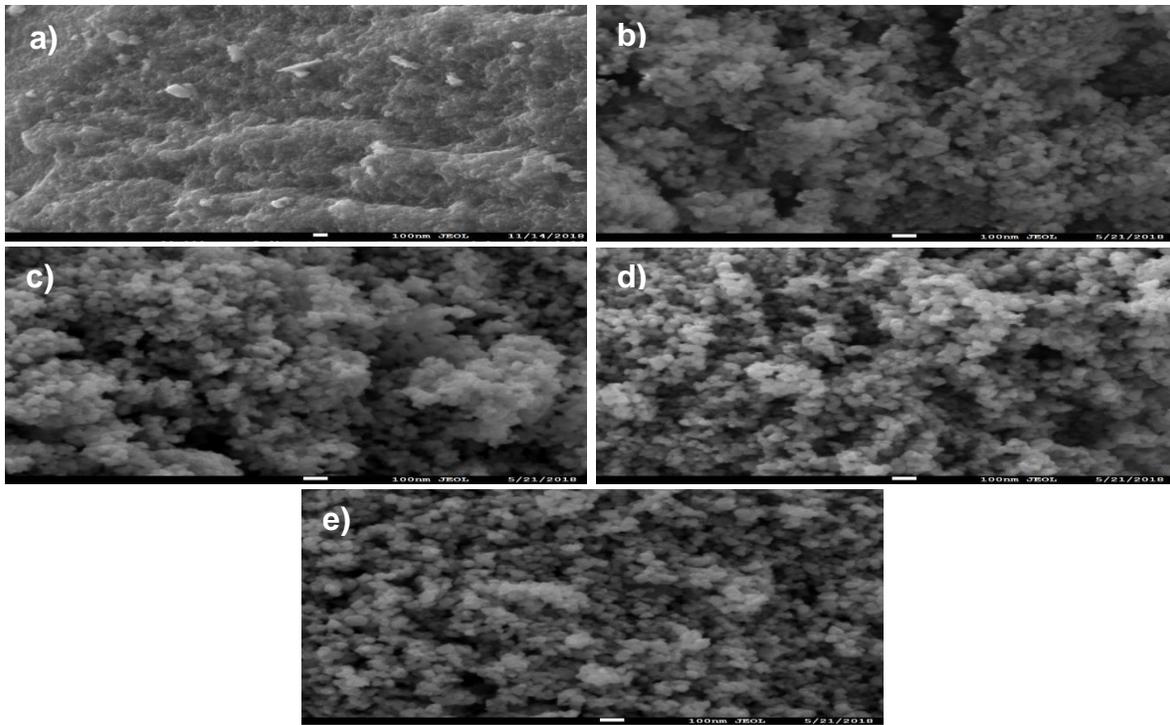


Figura 4.19 Imágenes SEM de los polvos de ZnO por sol-gel: a) 30 min, b) 1h, c) 1h 30 min, d) 2h y e) 2h 30 min

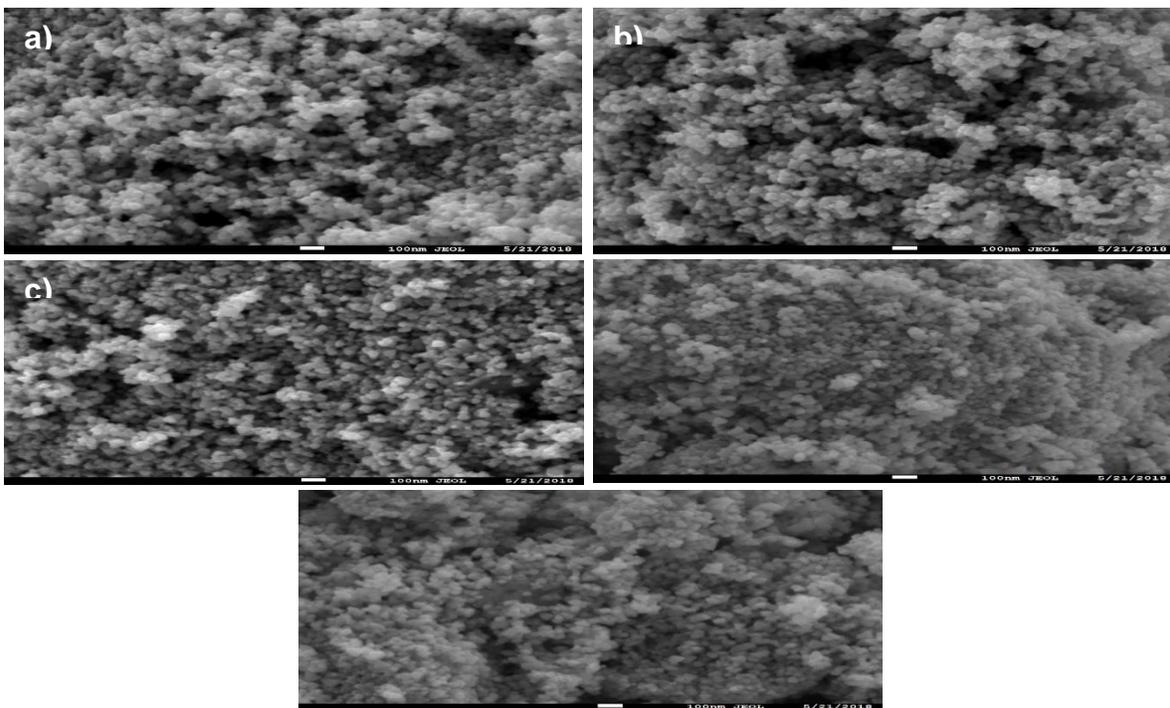


Figura 4.20 Imágenes SEM de los polvos de ZnO por microondas asistida: a) 200w, b) 300w, c) 400w, d) 500w y e) 700w

En la Figura 4.19 del ZnO sintetizado por el método sol-gel con tiempos variados de agitación, las muestras no presentan diferencias apreciables. Se observan formas esféricas envueltas por una nube que pueden ser complejos orgánicos; el tamaño de las nanopartículas es de alrededor de 50 nm. En la segunda imagen se muestran las partículas conglomeradas cristalinas esféricas de entre 50 y 100 nm; dichos conglomerados cristalinos están constituidos a su vez por nanopartículas mucho más pequeñas, que para la resolución de su tamaño, por esta técnica no se pueden determinar con precisión. Esta técnica es complementaria a la obtenida por DRX, donde se determina el promedio y el tamaño directamente de cristalitos que conforman los conglomerados cristalinos.

4.2.2.3 Caracterización óptica

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La caracterización óptica (UV-Vis) de las muestras de ZnO obtenidas por los métodos de *sol-gel* y *microondas asistida* fue correlacionada con las propiedades electrónicas del material asociadas al ancho de banda prohibida de energía óptico. Se calculó mediante la relación de Kubelka-Munk anteriormente descrita. En la Figura 4.21 se muestran las gráficas de la variación de la brecha de energía prohibida de los polvos de ZnO obtenidos.

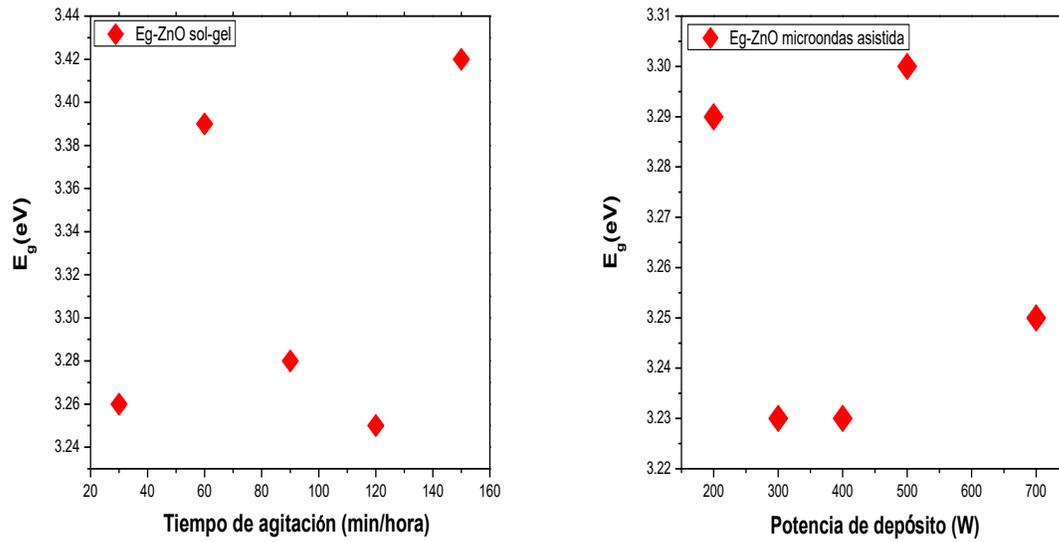


Figura 4.21 Variación de brechas de energía del ZnO, a) sol-gel y b) microondas asistida

Se puede observar que las brechas son mayores para las muestras sintetizadas por el método de *sol-gel*, el ensanchamiento de banda prohibida puede ser atribuido a su tamaño ya que la brecha prohibida de las nanopartículas de ZnO generalmente incrementan con la reducción de su tamaño debido al confinamiento cuántico [125], aunque, por otra parte, las vacancias de oxígeno en las partículas o los cúmulos pueden afectar a sus E_g hasta cierto grado. En este caso, todos los valores son cercanos a los reportados para el ZnO de 3.37-3.57 eV [126], por lo tanto, es posible que las pequeñas nanopartículas primarias que forman los cúmulos, coalescieran para formar partículas más grandes. Respecto a los dos métodos, el método de *sol-gel* es por el cual se obtuvieron valores más aproximados a los de la literatura.

Dispersión de luz dinámica (LDS)

Se utilizó la técnica de dispersión de luz dinámica para determinar el diámetro efectivo y tener una idea del grado de aglomeración de las nanopartículas

obtenidas. El diámetro efectivo representa un tamaño promedio de todas las partículas que se encuentran en nuestra muestra. Cabe mencionar que se utilizó etanol absoluto como solvente de las muestras obtenidas en los dos tipos de métodos de síntesis.

La Figura 4.22 representa un resumen de los diámetros efectivos obtenidos en los análisis LDS realizados. Se observa que un menor tamaño de partícula se obtiene al utilizar el proceso de síntesis *sol-gel*. De hecho, en la mayoría de los casos las dimensiones de las partículas obtenidas por el método de *microondas asistida* superan los 100 nm. Esto indica que estas nanopartículas se encuentran significativamente aglomeradas.

Cabe señalar que los análisis efectuados mediante LDS también evidenciaron que las partículas constituidas en etanol, a partir de la aglomeración de las nanopartículas sintetizadas tenían una distribución de tamaños relativamente estrecha. El grado de aglomeración de las nanopartículas obtenidas se puede modificar o eliminar usando diferentes precursores, reactivos y solventes, o modificando los procesos de síntesis. Herrera, Cadena y Lascano en su estudio determinan que el tiempo de envejecimiento induce a la formación de nanopartículas de mayor tamaño, fomenta el grado de aglomeración, pero ofrece beneficios en cuanto a una distribución de tamaño de partículas secundarias más homogéneas [127].

A continuación, se presentan los resultados obtenidos considerando el tiempo de envejecimiento y la potencia para cada semiconductor con sus respectivos métodos de síntesis:

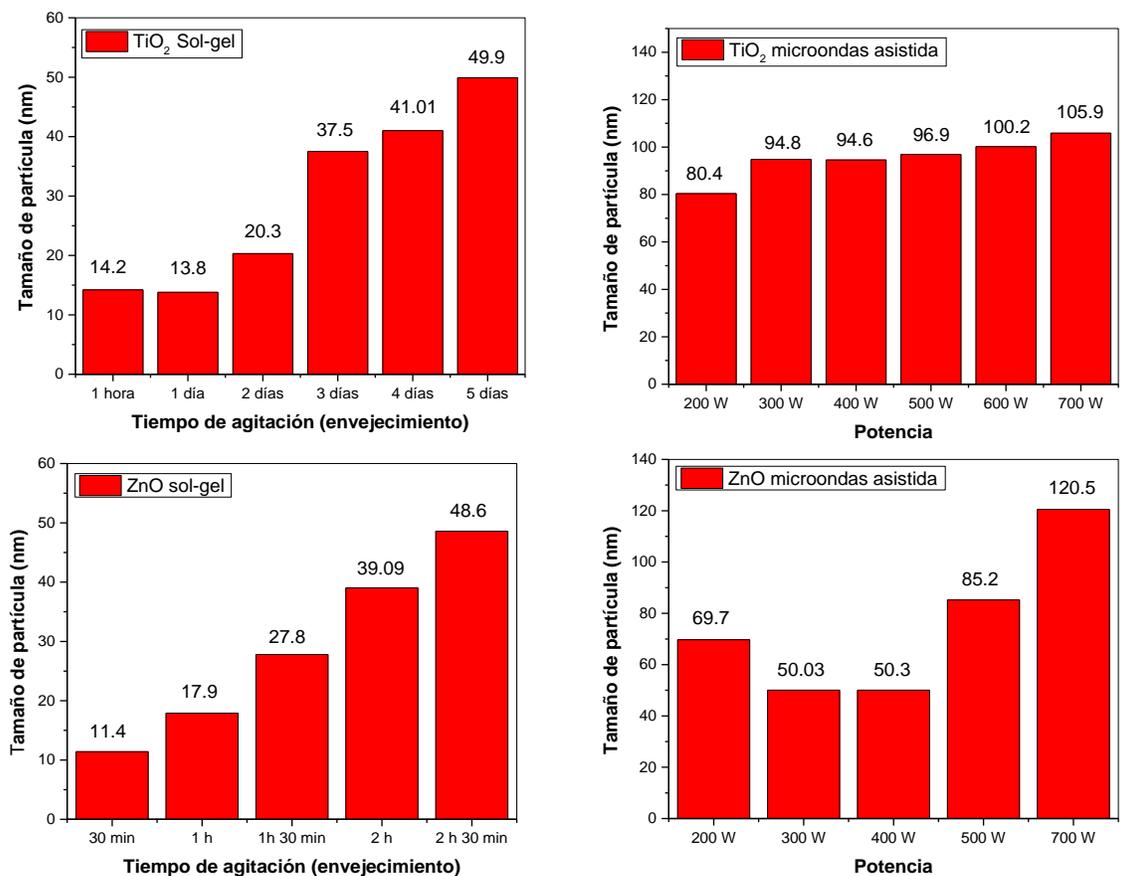


Figura 4.22 Tamaños de partículas obtenidos en el análisis LDS

El tamaño de las partículas de los semiconductores TiO₂ y ZnO está relacionado con la eficiencia de la celda solar, a un menor tamaño de partícula se obtiene una mayor eficiencia, esto es debido a que a menor tamaño de partícula se tiene una alta inyección de electrones debido a su mayor capacidad de absorción del colorante [128].

4.2.3 Películas con capa compacta de ZnO

Las estructuras de las DSSC tienen una capa compacta de ZnO que fue depositada por Pulverización catódica (Sputtering) mediante la variación de los

espesores. En el equipo se programaron los siguientes espesores: 50, 100, 150, 200 y 250 nm. Se utilizó como blanco para el depósito el semiconductor de ZnO obtenido mediante la síntesis de *microondas asistida* a una potencia de 500 W. Se realizaron las caracterizaciones estructurales, morfológicas y ópticas para cada una de las muestras.

4.2.3.1 Determinación de espesores a partir de las propiedades ópticas

Se corroboraron los espesores obtenidos mediante el depósito por sputtering a través de la aplicación de las propiedades ópticas. La variación prácticamente constante de los valores de n dados en la Figura 4.26 (que se muestra en el apartado de caracterización óptica), permite considerar constante el valor del índice de refracción para puntos extremos en el rango de 600 a 800 nm, $n=1.70$. Con esto es posible hallar el espesor de la película utilizando las expresiones:

$$nd = 2s \frac{m\lambda}{2} \quad (4.38)$$

$$nd = 2s \frac{(m+1)\lambda}{4} \quad (4.39)$$

Las cuales corresponden a las condiciones de máximos y mínimos de interferencia, respectivamente.

De estas expresiones es posible hallar m dado que para los puntos extremos contiguos del mismo tipo la diferencia en m es de 1. Por ejemplo, en la ecuación

$$nd = 2s \frac{m\lambda}{2} \quad (4.40)$$

El orden de interferencia m está dado por:

$$m = 2s \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (4.41)$$

Donde λ_1 y λ_2 son longitudes de ondas de dos máximos adyacentes ($\lambda_1 > \lambda_2$) [129].

A continuación, se presentan los valores de los espesores obtenidos con el porcentaje de error dado por el equipo de depósito:

Tabla 4.9 Espesor de las muestras obtenido de las propiedades ópticas

Películas con ZnO (nm)	Error (%)
57	14
115	15
155	3.33
213	6.5
254	1.6

Se obtuvieron valores en los espesores con una incertidumbre menor que el 7%, cabe señalar que la diferencia es mínima y cercana a los valores registrados en el equipo de Sputtering para el depósito del ZnO. Se debe destacar que la medición del espectro de transmitancia, del cual es posible determinar el espesor de la película, es una medición no destructiva y simple, que puede ser introducida fácilmente como control de las películas fabricadas.

De acuerdo con lo reportado también por Hongsith et al. [130], el espesor ideal para la capa compacta de ZnO es de 100-200 nm. Con base en los resultados obtenidos de las caracterizaciones y a las propiedades tanto estructurales, morfológicas y ópticas, se utilizaron las películas de ZnO con espesores de 115 y 213 nm para la fabricación de los dispositivos.

Los espesores son homogéneos en toda la superficie de las películas y podrían ser explicados considerando que, de manera general, en los depósitos de películas delgadas por *Sputtering*, ligeras variaciones en la presión de depósito pueden influir en el valor de espesor para las películas obtenidas.

4.2.3.2 Caracterización estructural

Se analizaron las propiedades estructurales de los depósitos de las capas compactas mediante la técnica de difracción de rayos X. Se obtuvieron los patrones de difracción para identificar la fase cristalina y algunos parámetros cristalográficos importantes. Para el caso de las películas con capa compacta se utilizó la modalidad de DRX con incidencia rasante. La Figura 4.23 muestra los difractogramas obtenidos de las películas depositadas mediante *Sputtering* con los diferentes espesores.

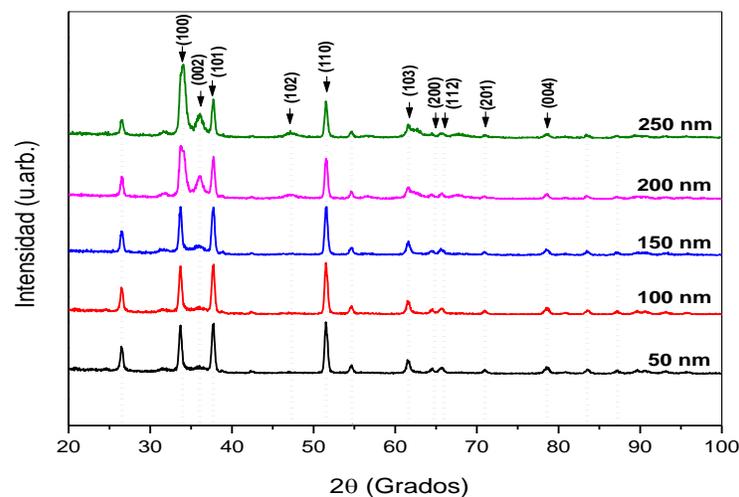


Figura 4.23 Patrones de difracción de películas con capa compacta de ZnO depositado por *Sputtering* con diferentes espesores

En la Figura 4.23 se observan las películas depositadas con diferentes espesores, a cada una se les identificaron 10 planos característicos del ZnO (tarjeta PDF #): (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (004). Estos planos

están difractados en 34.14°, 36.21°, 37.70°, 47.36°, 31.53°, 61.65°, 64.77°, 65.95°, 71.01°, 78.60°.

La existencia de los planos mencionados anteriormente describe una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita para todas las películas con la capa compacta. Con ello se puede justificar la factibilidad del método de depósito por pulverización catódica del ZnO. Se puede apreciar la intensidad con la que estos picos son difractados; observándose una relación directa entre los espesores y el aumento de la intensidad de las reflexiones (100) y (002), lo que significa un aumento de la calidad cristalina de los depósitos. Se identificó la presencia de dos picos en cada una de las muestras localizados en 26.55° y 54.65° que pudieran ser atribuidos alguna impureza o formación de fases secundarias en el blanco. Es notorio identificar corrimientos de los principales picos difractados, se ha demostrado que la incorporación de ciertas impurezas en la matriz de ZnO, en este caso el blanco, origina dicho corrimiento [131].

Los cálculos de parámetros de red para el ZnO en la estructura hexagonal wurtzita para cada plano (hkl) fueron determinados a partir de la ecuación [132]:

$$(1 + x)^n = \frac{1}{d^2(h\ k\ l)} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2(h\ k\ l)} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.42)$$

Donde h, k y l son los índices de Miller, a y c son los parámetros de red de la estructura cristalina hexagonal y d es la distancia interplanar determinada a partir de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.43)$$

Donde:

n= número entero que representa el orden de difracción

λ = Longitud de onda

d= Distancia interplanar

θ = Ángulo de incidencia

Considerando ambas ecuaciones se tiene una relación expresada por la ecuación 4.44:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{h^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (4.44)$$

La ecuación 4.44 debe cumplir con la condición de la ecuación 4.45, donde A es una constante:

$$\text{sen}^2\theta = A(h^2 + hk + k^2) \quad (4.45)$$

Mientras que la ecuación 4.45, obtendremos el valor de A que se consideró como una constante, de la forma ecuación 4.46:

$$A = \frac{\text{sen}^2\theta}{h^2+hk+k^2} \quad (4.46)$$

Empleando la ecuación 4.46 y ecuación 4.47 donde se despejó a, se obtuvo la ecuación 4.48, con la que se calcula el parámetro de red a:

$$A = \frac{\lambda^2}{3a^2} \quad (4.47)$$

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{3A}} \quad (4.48)$$

Finalmente, para el cálculo del parámetro de red c, se empleó la ecuación 4.49:

$$c = l * d \quad (4.49)$$

Los resultados de los valores obtenidos para el tamaño de cristal y parámetros de red se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.10 Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de las películas con capa compacta de ZnO

Película	(FWHM)	Tamaño del cristal (nm)	Parámetros de Red	
			a	c
57	0.242	34.3534	3.4012	5.5542
115	0.396	20.9831	3.4002	5.5525
155	0.425	19.5312	3.3997	5.5517
213	0.431	19.27	3.3964	5.5464
254	0.411	20.2286	3.4000	5.5522

Considerando que los valores reportados para a y c del ZnO son: $a=3.25 \text{ \AA}$ y $c=5.2 \text{ \AA}$ [133], existe una diferencia de corrimiento en algunos planos difractados de las películas que indican como se mencionó con anterioridad, la existencia de alguna probable impureza durante la preparación del blanco de ZnO. Todos los valores son condensados en la Tabla 4.10, en donde se aprecia la diferencia de los valores obtenidos en comparación a los reportados, sin embargo, se observan corrimientos muy ligeros. Los corrimientos indican cambios al interior de la matriz del material, dicho cambio se relacionó a la presencia de alguna impureza como lo reporta Znaidi [134].

Con esto se puede confirmar que la red de dichas películas está expandida, una posible explicación es la existencia también de vacancias de oxígeno en la dirección del eje c en la red cristalina.

4.2.3.3 Caracterización morfológica

Se realizó la microscopía electrónica de barrido con la finalidad de observar la morfología de la superficie de la capa compacta o bloqueo de ZnO depositadas por Sputtering y conocer su homogeneidad. Las películas fueron depositadas con diferentes tamaños de espesores 57, 115, 155, 213, 254 nm respectivamente. Las imágenes fueron tomadas a 30Kx y se muestran a continuación:

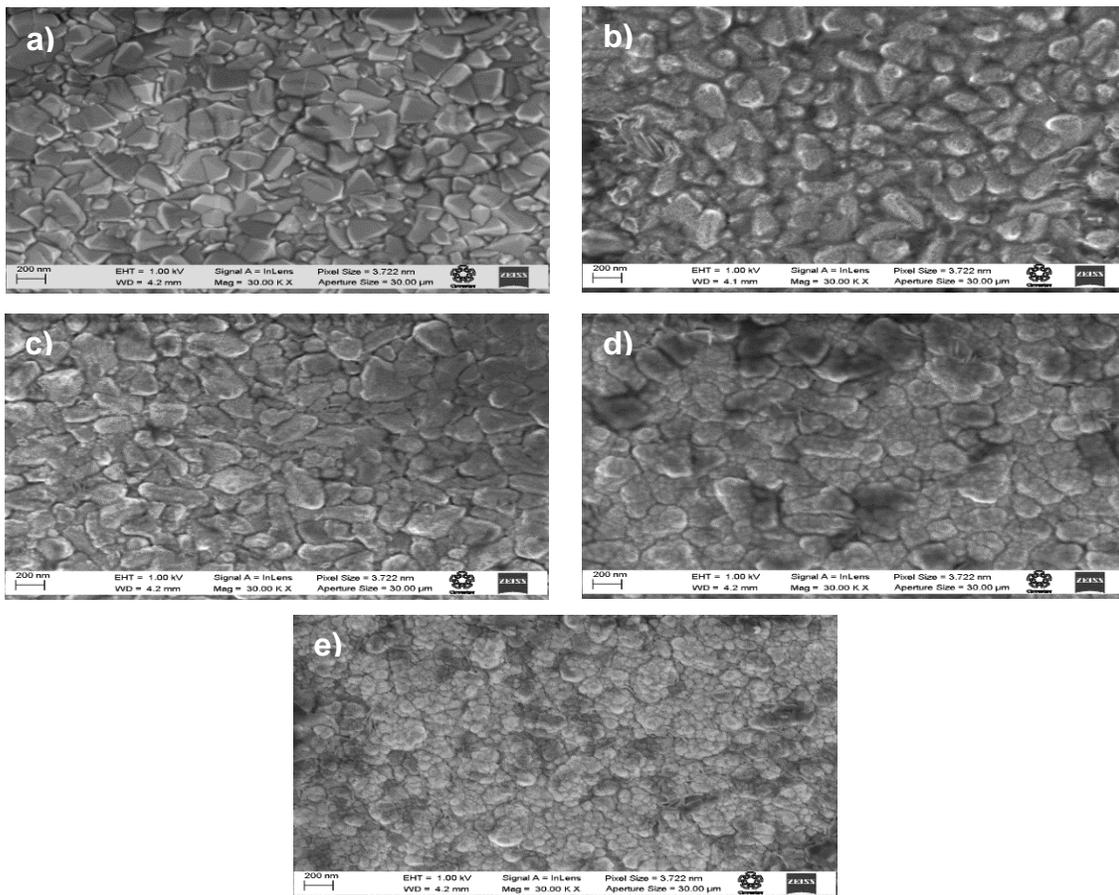


Figura 4.24 Imágenes SEM de las películas de ZnO con capa compacta depositada por Sputtering: a) 57 nm, b) 115 nm, c) 155 nm, d) 213 nm y e) 254 nm

En la Figura 4.24 se observan las micrografías obtenidas para las diferentes películas que se depositaron con espesores de 57, 113, 155, 213 y 254 nm. Se aprecian cambios en la forma de la distribución de las partículas conforme aumenta

el espesor del depósito. Se observan mayores aglomeraciones al incrementar los espesores. De igual manera, el tamaño de las partículas se midió mediante el análisis de imágenes usando el software Image J, el tamaño de las partículas está en concordancia con el del polvo de ZnO utilizado como blanco, en este caso, se utilizó la muestra de 700 W obtenida mediante *microondas asistida* con un valor estimado en el tamaño de partículas de ~100 nm.

Por otro lado, se puede observar que la morfología de las partículas presenta diferencias que se notan en granos más redondeados, lo cual puede ser explicado por los fenómenos de difusión que pueden verse favorecidos cuando se trabaja con espesores mayores. Las películas de 115 y 213 nm de espesor se observan con mejor distribución y homogeneidad del ZnO, esto se encuentra en correlación a los trabajos reportados por Changyun Jiang et al., quienes investigaron que los mejores espesores para ser utilizados como capa compacta o capa bloqueo son de 100-200 nm [135].

4.2.3.4 Caracterización óptica

Se utilizó la técnica de espectroscopia UV-vis para la caracterización de las películas con capa compacta de ZnO. Las mediciones de transmitancia, T, se realizaron en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 1100 nm. Para obtener los espectros de las películas de ZnO se utilizó como blanco el vidrio utilizado como sustrato. En la Figura 4.25 se muestran los espectros de transmitancia para cada uno de los espesores: 57, 115, 155, 213 y 254 nm.

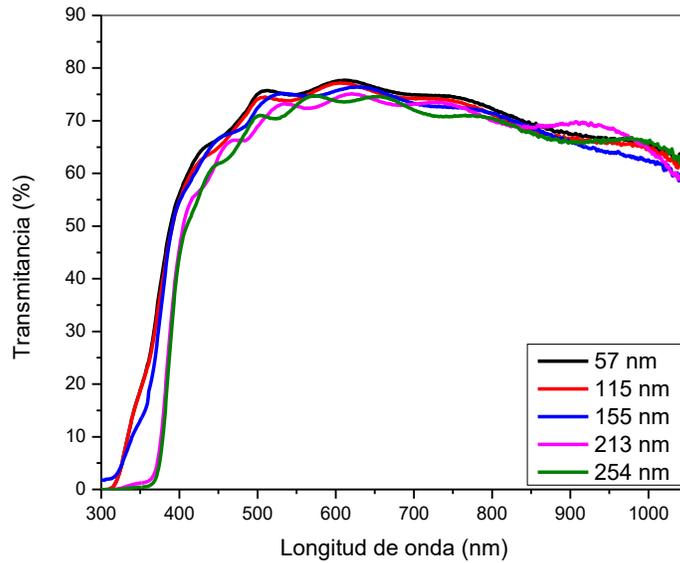


Figura 4.25 Espectroscopia UV-Vis de las películas de ZnO con capa compacta y brecha energética

Se observan en todos los espectros pequeñas oscilaciones (asociadas a fenómenos de interferencia óptica, que podrán ser explicados en el espesor [136]). En todas las películas puede observarse una transmitancia superior al 70%, es decir, resultaron altamente transparentes en la región visible del espectro electromagnético, en concordancia con los valores de transmitancia de 80%, reportados para el ZnO [137]. En la misma figura se puede apreciar que las películas con mejor transmitancia son las de 57 nm y 115 nm; y que el borde de absorción no está definido en la mayoría de los espectros.

De acuerdo a los patrones de interferencia de cada una de las transmitancias se calculó el índice de refracción usando el método de la envolvente [138]:

$$n_{\lambda} = [N^2 + (N^2 - S^2)^{\frac{1}{2}}]^{1/2} \quad (4.45)$$

$$N = 2S \frac{T_M + T_m}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad (4.46)$$

Donde S es el índice de refracción del vidrio (1.51), T_M y T_m son los valores máximos y mínimos de las curvas envolventes obtenidos de las tangentes de los patrones de interferencia de las transmitancias.

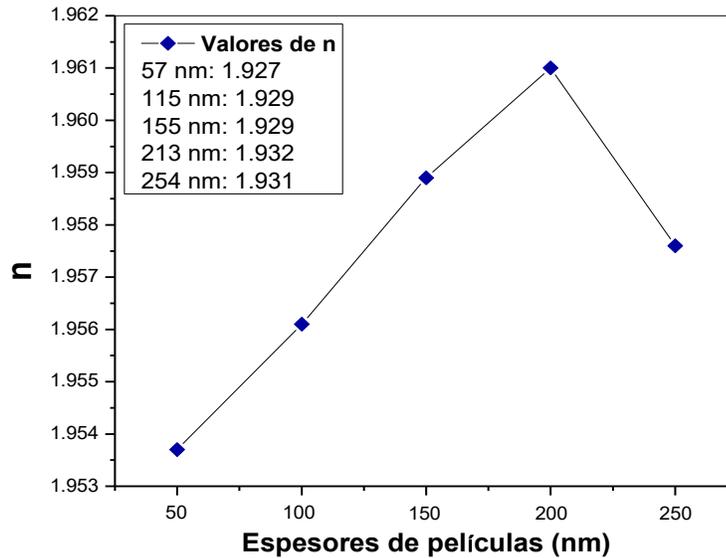


Figura 4.26 Índice de refracción con respecto al espesor de las películas de ZnO

En la Figura 4.26, se puede observar que el índice de refracción va aumentando conforme el espesor incrementa, sin embargo, al llegar a los 254 nm de espesor el índice de refracción vuelve a disminuir, esto último se asocia a la reducción de la cristalinidad de las películas como se observa en los patrones de difracción [139]. Los valores obtenidos en los índices de refracción para las películas de ZnO son cercanos a los reportados de ~ 2 [140] para este material y su finalidad como capa bloqueante.

Se calcularon los valores de la brecha de energía (E_g) de cada película fue calculada usando la ecuación de Tauc:

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (4.47)$$

Donde:

α = Coeficiente de absorción óptica

K = Constante

h = Constante de Planck

ν = Frecuencia de la luz

E_g = Brecha de energía

n = Naturaleza de la transición del electrón

El valor de las brechas se obtuvo a través de la extrapolación de la porción línea de la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$. En la Figura 4.27. se muestran los espesores respecto a las brechas de energía obtenidas para cada caso.

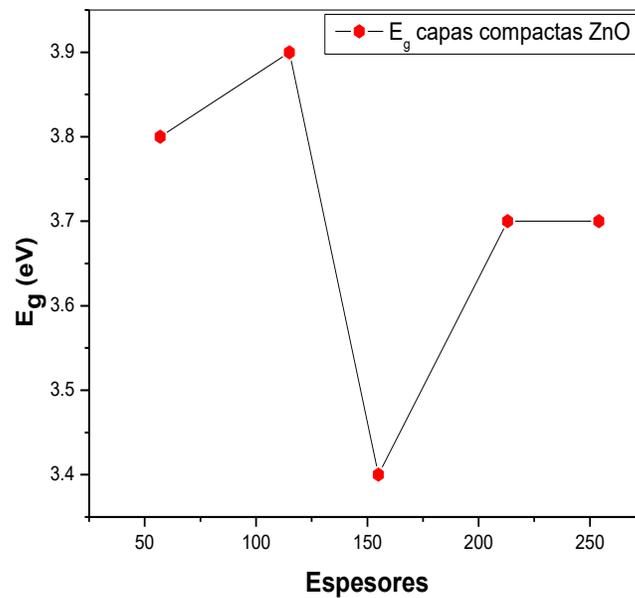


Figura 4.27 Espesores de la capa compacta con respecto a la brecha de energía.

4.2.4 Desempeño de las DSSC

En este apartado se presentan las caracterizaciones realizadas a las celdas solares sensibilizadas con dos tipos de estructuras, considerando dos tipos de espesores en las capas compactas de estos dispositivos: 115 nm y 213 nm para cada estructura.

4.2.4.1 Caracterización eléctrica

Curva I-V

El rendimiento de las celdas fabricadas se analizó graficando la curva de corriente contra voltaje. La corriente establecida de las celdas se obtuvo iluminando la celda con una lámpara de xenón de 450 Watts y un filtro de AM 1.5., mientras se aplica un barrido de voltaje a través del equipo Autolab con software Nova 1.10 y el mismo equipo registra la respuesta de corriente y voltaje de la celda.

La potencia máxima de las celdas fabricadas bajo iluminación se obtuvo a partir de la curva J-V, el factor de llenado (FF) y eficiencia (η) se obtienen usando las siguientes ecuaciones:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (4.48)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{(FF)J_{sc}V_{oc}}{P_{in}} \quad (4.49)$$

Donde:

V_{oc} = Voltaje de circuito abierto

J_{sc} = Densidad de corriente de cortocircuito

FF= Factor de llenado

η = Eficiencia de conversión de potencia

Las curvas J vs se muestran en la Figura 4.28 y los parámetros de celda que corresponden a estas celdas solares se muestran en la Tabla 4.11.

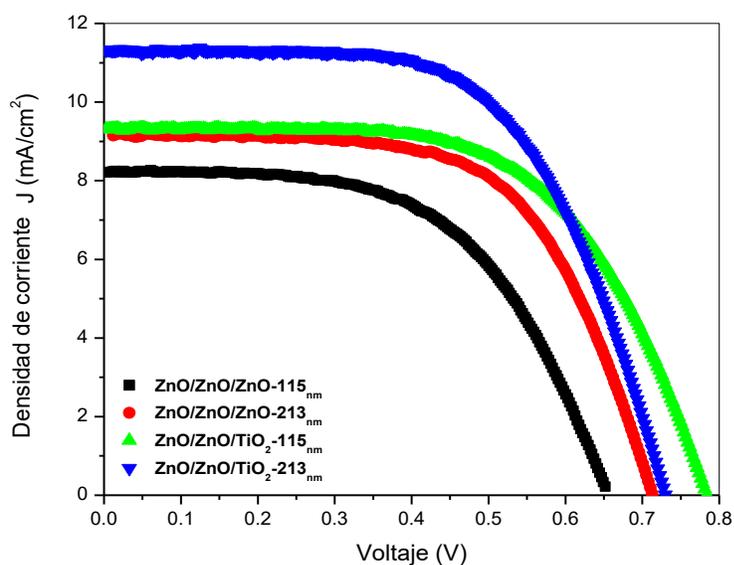


Figura 4.28 Gráfica J-V de celdas solares sensibilizadas con tintes

Tabla 4.11 Parámetros de las DSSC fabricadas con diferentes estructuras y espesores

DSSC	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
ZnO/ZnO/ZnO-115 nm	8.20	0.65	0.57	3.05
ZnO/ZnO/ZnO-213 nm	9.15	0.70	0.62	3.98
ZnO/ZnO/TiO ₂ -115 nm	9.32	0.78	0.61	4.44
ZnO/ZnO/TiO ₂ -213 nm	11.32	0.73	0.60	4.99

La celda con la mayor eficiencia fue la de estructura ZnO/ZnO/TiO₂ con espesor de 213 nm mostrando una eficiencia de 4.99%, asimismo se observa en el caso de las celdas con estructura basada en ZnO que el incremento en el espesor produce un efecto de aumento de FF y que aumentar el espesor en la capa compacta también mejora la eficiencia de las celdas solares. Se observa también que los valores de Voc son similares en la mayoría de las celdas, esto es debido a que el valor de voltaje de circuito abierto es mayormente determinado por la diferencia entre el nivel de energía de Fermi de los semiconductores y el potencial de las especies del par redox de yodo [141]. El valor de Jsc aumenta al incrementarse la habilidad de transporte de carga del electrolito, así como su actividad electrocatalítica [142].

4.2.4.2 Caracterización electroquímica

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las DSSC se caracterizaron mediante *EIS* para estudiar la cinética del transporte de carga y la recombinación de electrón-hueco para evaluar la actividad electrocatalítica de los contraelectrodos. El análisis se realizó en condiciones de circuito abierto (oc) bajo diferentes intensidades de luz.

Los datos obtenidos son expresados en la Figura 4.29, se observa el diagrama de Nyquist (Z'' - Z') para las DSSC con los dos tipos de estructura y espesor, esto en un arreglo de celda simétrica. Las representaciones de Nyquist de los dispositivos se caracterizan por la presencia de dos semicírculos, que ilustran las principales interfaces de las DSSC. El primer semicírculo está asociado con la región de alta frecuencia y muestra la resistencia de la interfaz electrolito/contraelectrodo ($R_1=R_{Pt}$). El segundo semicírculo está correlacionado con el rango de frecuencia intermedia que denota la resistencia (R_{ct}) en la interfaz fotoelectrodo/electrolito ($R_2=R_{ct}$). R_s es la resistencia en serie de las celdas. Los elementos de fase constante (C), que contienen los dos parámetros de C1 y C2, muestran una

capacitancia en los semicírculos [143, 144]. La señal de alta frecuencia (Hf) está relacionada con los procesos de transporte y recombinación de carga en las capas de TiO_2 y ZnO , mientras que la señal de baja frecuencia (Lf) está asociada con el movimiento iónico, la acumulación de carga interfacial e incluso procesos de recombinación. La baja resistencia de los primeros semicírculos de los dispositivos se debe a su alta carga de platino, lo que facilita la actividad electrocatalítica hacia el par redox I^-/I_3^- ; esta última se debe a la interacción de interfase Pt-electrolito.

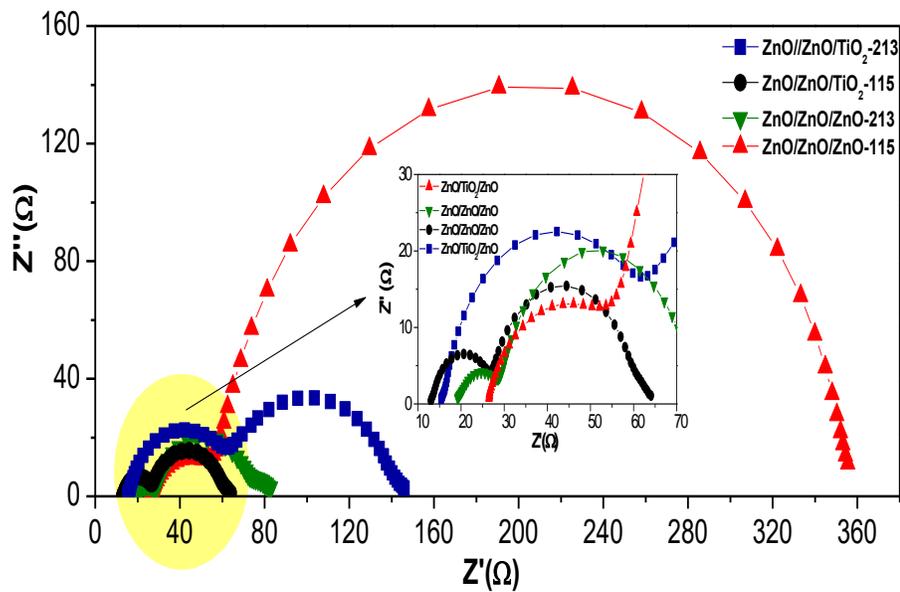


Figura 4.29 Gráficos de Nyquist de espectros de impedancia obtenidos para a) $ZnO/TiO_2/ZnO-115$ nm, b) $ZnO/ZnO/ZnO-115$ nm, c) $ZnO/ZnO/ZnO-200$ nm y d) $ZnO/TiO_2/ZnO-213$ nm

La Tabla 4.12, muestra los parámetros electroquímicos extraídos de los gráficos EIS de las diferentes DSSC. La resistencia en serie (R_s) aumenta con el espesor y el TiO_2 . La resistencia de transferencia de carga (R_1) disminuye con el espesor y con el TiO_2 . La resistencia a la recombinación (R_2) aumenta con el espesor y con el TiO_2 . Un aumento en R_2 indica que las DSSC tienen una baja tasa de recombinación de electrón-hueco en las interfaces electrodo/electrolito. Al aumentar R_2 , aumenta la vida útil de la carga (τ_e).

Para la determinación y extracción de los diferentes parámetros de la caracterización electroquímica del EIS se utilizaron las fórmulas, ecuaciones y procedimientos descritos en la literatura [145, 146, 147]

Tabla 4.12 Parámetros electroquímicos de las DSSC fabricadas con diferentes tipos de fotoelectrodos calculados a partir del análisis EIS

Celdas	d(μm)	R _s (Ω)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	τ _e (ms)
ZnO/ZnO/ZnO-115	10.71	13.2 ± 0.2	16.0 ± 2	23.0 ± 2	8.10
ZnO/ZnO/ZnO-213	11.28	19.0 ± 0.2	15.0 ± 2	42.0 ± 3	12.3
ZnO/ZnO/TiO ₂ -115	11.04	16.0 ± 0.2	54.0 ± 3	76.0 ± 5	14.2
ZnO/ZnO/TiO ₂ -213	11.4813	27.0 ± 0.2	34 ± 3	299.0 ± 8	18.6

El espesor de la capa compacta de ZnO y de la capa de TiO₂ desempeña un papel muy importante a la hora de aumentar la vida útil de los portadores de carga y por tanto, el rendimiento de los DSSC.

Se realizaron EIS, IMPS e IMVS para obtener información cuantitativa sobre la capacitancia química, la resistencia a la transferencia de carga, la vida útil de los electrones y el coeficiente de difusión de electrones de cada sistema.

Espectroscopia de fotocorriente modulada en intensidad (IMPS) y Espectroscopia de fotovoltaje modulada en intensidad (IMVS)

Para medir la función de transferencia entre la intensidad luminosa modulada y la corriente alterna generada; y la medida de la función de transferencia entre la

intensidad luminosa modulada y la tensión de corriente alterna generada, se obtuvieron las curvas de C_{μ} y R_{ct} vs V_{oc} a partir de los espectros de EIS ajustando el modelo electrónico con datos experimentales. La Figura 4.30 a) muestra las curvas de capacitancia química para ZnO/ZnO/ZnO-213 nm, ZnO/TiO₂/ZnO-115 nm y ZnO/TiO₂/ZnO-213 nm. el parámetro de distribución de trampa (α) que se obtuvo de la pendiente de C_{μ} (F) vs V_{oc} es aproximadamente el mismo y es diferente con la celda de ZnO/ZnO/ZnO-100 nm. La disminución de los espesores en la capa compacta puede resultar en una disminución de las trampas superficiales y, por lo tanto, de la capacitancia química. La Figura 4.30 b) muestra el R_{ct} vs V_{oc} para cada sistema, lo que indica que R_{ct} incrementa a medida que el espesor es menor. Por lo tanto, para la DSSC ZnO/TiO₂/ZnO-200 nm, la resistencia a la recombinación es la más pequeña entre todas las DSSC, lo que demuestra una tasa de recombinación más rápida.

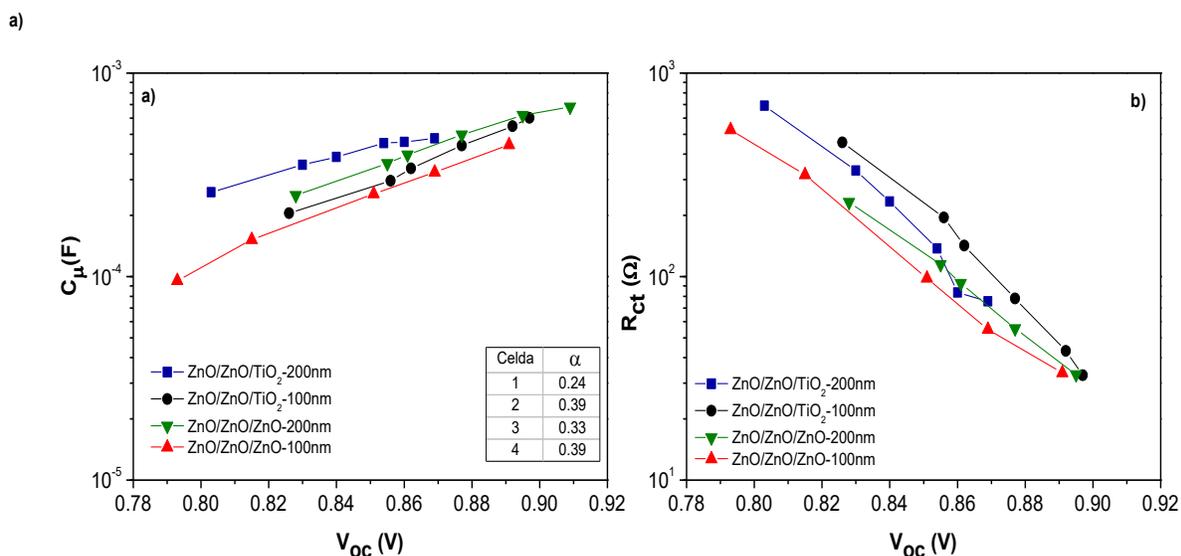


Figura 4.30 a) C_{μ} vs. V_{oc} y b) R_{ct} vs. V_{oc} curvas obtenidas de las mediciones de EIS de las DSSC

Para confirmar los resultados anteriores, se obtuvo la vida útil de los electrones tanto de EIS como de IMVS y se muestra en la Figura 4.31 a) y b), respectivamente. Como se discutió anteriormente, una vida útil más larga de los electrones es el resultado de una menor tasa de recombinación y una mayor resistencia a la transferencia de carga. La DSSC ZnO/TiO₂/ZnO-100 nm demostró una vida útil más

larga de los electrones en función del voltaje de circuito abierto y el aumento del espesor en la capa compacta resultó en una vida útil de los electrones más corta.

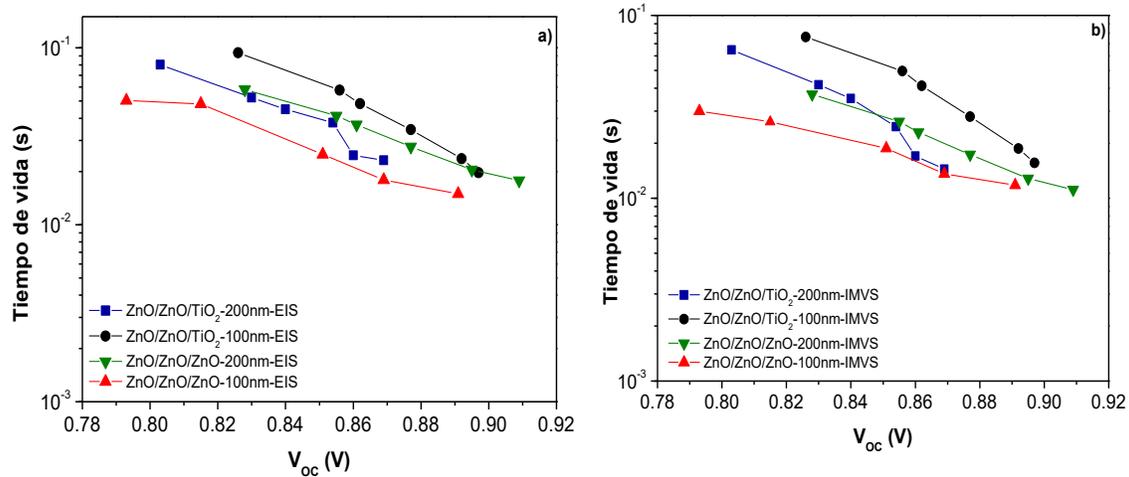


Figura 4.31 a) Tiempo de vida útil obtenido de EIS vs. V_{oc} , b) Tiempo de vida útil obtenido de IMVS vs. V_{oc} para las DSSC

Los resultados obtenidos con anterioridad a voltaje de circuito abierto describen principalmente la cinética de recombinación. Para obtener información sobre la eficiencia de recolección que depende de las propiedades de transporte de electrones, se realizó IMPS en condiciones de corto circuito. Los coeficientes de difusión de los electrones se obtuvieron usando la ecuación:

$$D_n = d^2 / \gamma \tau_{IMPS} \quad (4.50)$$

Donde:

d = Espesor de la película

γ = Constante del semiconductor

Depende del espesor de la película, el coeficiente de adsorción y la dirección de iluminación. La constante de tiempo de transporte (T_{IMPS}) se determinó a partir de la frecuencia en el vértice de los espectros IMPS. Como esta técnica se lleva a cabo en condiciones de corriente de cortocircuito, los valores de D_n calculados se representaron gráficamente frente a la intensidad de la luz para cada celda y se pueden observar en la Figura 4.32. El aumento de la capa compacta o de bloqueo resultó en un mejor transporte de electrones. El incremento de D_n podría estar relacionado con el aumento de la densidad de electrones en el material semiconductor.

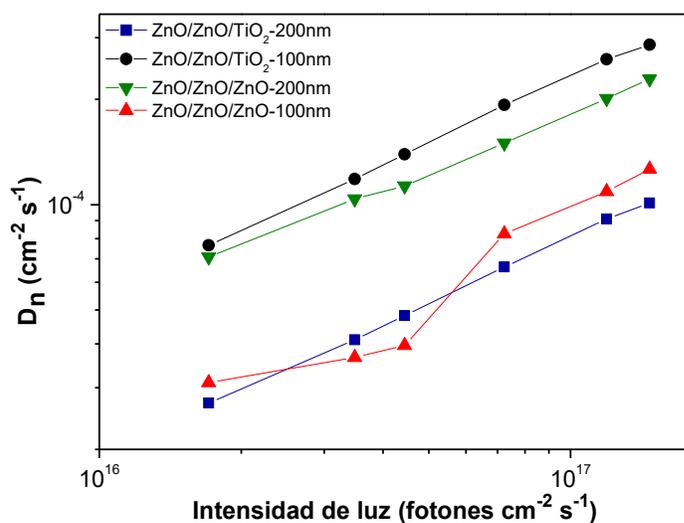


Figura 4.32 a) Curvas de intensidad de luz vs. D_n para las DSSC

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en el desarrollo teórico y experimental de esta tesis doctoral, se concluye lo siguiente:

1. Se sintetizó ZnO y TiO₂ por el método de hidrólisis forzada o sol-gel y microondas asistida, variando el tamaño de partículas.

- Se obtuvieron los semiconductores a partir de los métodos de hidrólisis forzada (sol-gel) y microondas asistida, sus propiedades estructurales identifican a los materiales con fases tipo tetragonal anatasa para el TiO₂ y hexagonal wurtzita para el ZnO.
- Se observó que en el proceso de sol-gel, el tamaño de los dominios cristalinos determinado por DRX para el TiO₂ empleando condiciones de tiempo de agitación a partir de 1 hora hasta 5 días fue entre 10.36-13.76 nm, y el rango del ZnO a partir de 30 minutos hasta 2h 30 minutos de 17.92-33.46 nm. Se determinó que el factor que influye en el tamaño del cristal es la interacción entre el tipo de precursor y el tiempo de síntesis, mostrando el fuerte efecto del tiempo en las reacciones envueltas en el proceso de sol-gel.
- En el TiO₂ por microondas asistida con diferentes potencias: 200-700 W se observaron tamaños de dominio cristalino en el rango de 10.36- 11.80 nm, este mostró cambios en la cristalinidad conforme variaba la potencia; y para el ZnO, un rango de 24.96-26.48 nm con lo cual se puede considerar que el tamaño de cristal depende de la potencia ya que a medida que ésta incrementa, existe la influencia de la cinética de la reacción debido a que ocurre de forma más rápida.
- Los resultados de MEB indican que las partículas del TiO₂ y ZnO se encuentran aglomeradas en forma de esferas de tamaño micrométrico. En el TiO₂ por sol-gel se observaron partículas con un tamaño promedio de 15-50 nm. Se pudo observar que, el tamaño de las partículas para el ZnO fue

alrededor de 50 nm, éstas al aumentar tanto el tiempo de agitación como la potencia en cada uno de los métodos de síntesis tienden a formar más aglomerados, y estos arreglos desordenados dan lugar a la formación de estructuras de morfologías poco homogéneas.

- El tamaño de las partículas de TiO_2 por microondas presentó un valor del orden de 100 nm; para el caso del ZnO por microondas asistida de 50-100 nm. Con esto se pudo afirmar que los dos procesos empleados permitieron obtener partículas con un tamaño relativamente pequeño y cercano al propuesto en este proyecto de investigación.
- De acuerdo a las propiedades ópticas, se determinó que en ambos procesos de síntesis para el TiO_2 los valores de band gap obtenidos se encuentran ~ 3.2 eV. Se pudo apreciar también que, todos los valores para el ZnO son cercanos a los reportados de 3.37-3.57 eV. Respecto a los dos métodos, el método de sol-gel es por el cual se obtuvieron valores más aproximados a los de la literatura.
- Se determinó a través de la técnica de dispersión de luz dinámica el diámetro efectivo de las partículas obtenidas, observándose que un menor tamaño de partícula se obtiene al utilizar el proceso de síntesis sol-gel.

2. Se sintetizaron y caracterizaron tintes naturales para su uso como sensibilizadores.

- Las moléculas presentes en los tintes como la bixina, brazilina y neohesperidina dihidrocalcona mostraron una alta afinidad sobre las nanopartículas de TiO_2 , esto se debe a las antocianinas y carotenoides presentes.
- De acuerdo con las propiedades ópticas, se pudo observar que los tintes impregnados en las películas delgadas semiconductoras de TiO_2 y ZnO , tuvieron la absorbancia más alta en el rango de ~ 500 -650 nm.
- Se determinó que los tintes tienen grupos funcionales correspondientes a los hidroxilos, carboxilos y sus derivados, los cuales son determinantes para el

anclaje del tinte con el semiconductor, esto confirma que los tintes están adheridos a la superficie de TiO_2 y ZnO , aunque se observó mejor interacción química de los tintes con el TiO_2 .

3. Se fabricaron y caracterizaron películas de ZnO y TiO_2 con triple capa y capa compacta

- Se obtuvieron depósitos (capa compacta de ZnO) por pulverización catódica, con espesores de (57, 115, 155, 213 y 254 nm) con una incertidumbre menor al 7% mostrando que son cercanos a los registrados inicialmente en el equipo de sputtering.
- La estructura cristalina de las películas con capa compacta de ZnO mostró una estructura hexagonal tipo wurtzita para todas las películas y un tamaño de cristal que osciló entre 19.27 nm y 34.35 nm.
- En las microscopias SEM se apreciaron cambios en la forma de la distribución de las partículas conforme aumenta el espesor del depósito observándose también mayores aglomeraciones al incrementar los espesores. Se determinó el tamaño de partículas de las capas compactas de ZnO arrojando valores estimados de ~100 nm.
- Se pudo observar que las películas con mejor transmitancia son las de 57 nm y 115 nm; y que el borde de absorción no está definido en la mayoría de los espectros.
- Con base en los resultados obtenidos de las caracterizaciones y a las propiedades tanto estructurales, morfológicas y ópticas, se utilizaron las películas de ZnO con espesores de 115 y 213 nm para la fabricación de los dispositivos
- Siendo la capa del semiconductor mesoporosa (50%), se observó que existen regiones donde no hay buen contacto entre el electrodo y el FTO, pero con la capa de bloqueo se mejora el contacto ayudando al transporte del electrón y a evitar el contacto entre el FTO y el electrolito evitando la recombinación.

4. Se fabricaron y caracterizaron celdas DSSC basadas en las estructuras ZnO-TiO₂, sensibilizadas con tintes naturales y N719.

- Se realizaron dos celdas sensibilizadas con tintes naturales basadas en TiO₂ y ZnO. Se observaron eficiencias de conversión obteniendo la máxima eficiencia con valor de $\eta=3,98\%$ (taray) y una mínima de $\eta=3,63\%$ (palo de Brasil) para la celda de TiO₂ puro, y para la celda basada en ZnO una máxima de $\eta=3,09\%$ (achiote) y la mínima $\eta=2,54\%$ (taray).
- Se realizaron dos tipos de estructuras con tinte N719 y capas compactas de espesores: 115 nm y 213 nm para cada estructura. Se comprobó que el incremento en el espesor de la capa compacta solo es beneficioso alrededor de 115 nm ya que se obtienen mejores parámetros.
- En este trabajo se obtuvieron mejores eficiencias en las celdas con unión ZnO-TiO₂, la primera con espesor de 115 nm presentó una eficiencia del 4.44%; la segunda con espesor de 213 nm un 4.99% por la combinación de los semiconductores ZnO y TiO₂ obtenidos por el método *sol-gel* y *microondas asistida* ya que promovieron el rendimiento de las DSSC dando como resultado el aumento en el Voc debido a la mayor movilidad electrónica del ZnO.
- A partir de las técnicas de caracterización EIS e IMVS en condiciones de circuito abierto, se demostró que las capas compactas de ZnO podrían mejorar la resistencia a la transferencia de carga y aumentar la vida útil de los electrones.
- Se observó que la diferencia del tamaño en las partículas de los semiconductores depositados en cada capa mejoró el rendimiento de las DSSC como resultado de una tasa de recombinación más lenta y una vida útil más larga de los electrones.

En este trabajo de investigación se demostró que la fotoactivación o sensibilización de fotoelectrodos nanoparticulados con TiO₂ y ZnO es posible empleando una capa compacta de ZnO. De esta manera, los fotoelectrodos de la unión TiO₂-ZnO con

tamaños de partículas modificados fueron empleados como fotoánodos de celdas solares sensibilizadas con tintes, observándose una respuesta fotovoltaica significativa que permitió alcanzar el objetivo general de este proyecto. Se observó que la variación de la arquitectura de los fotoelectrodos mediante la incorporación de uniones dobles y triples, como capas superiores dispersoras de la luz (scattering), variando el espesor de la capa aplicada del material de ZnO, y los tamaños del TiO₂-ZnO, así como nanotecnología en los métodos de fabricación de este tipo de celdas solares, está orientado principalmente en mejorar la eficiencia de conversión de la energía solar.

Estos materiales tienen gran potencial en aplicaciones para celdas orgánicas debido a que su proceso de fabricación es más sencillo por los bajos costos, facilidad de fabricación, sus características de estética son modificables y algunos de sus componentes logran ser amigables con el medio ambiente.

Sin embargo, cabe indicar que es necesario conocer y evaluar procesos de síntesis como los que se examinan en este trabajo con la finalidad de identificar y valorar sus potencialidades y desventajas. Los resultados presentados en este trabajo pueden ser empleados para definir rutas de síntesis en este tipo de materiales orgánicos, determinar ámbitos de aplicación de las nanopartículas obtenidas y formular métodos para la utilización efectiva de estos materiales, con la finalidad de optimizar cada uno de los componentes de las DSSC para lograr mejores eficiencias.

Referencias bibliográficas

- [1] BP, «Statistical Review of World Energy,» 2010.
- [2] J. Twidell y T. Weir, «Renewable Energy Sources,» 3rd Edition ed., Routledge, 2015.
- [3] T. Benanti y D. Venkataraman, «Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology,» *Photosynthesis Research*, vol. 1, nº 87, pp. 73-81, 2006.
- [4] B. O'Regan y M. Grätzel, «A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,» *Nature*, vol. 353, nº 6346, pp. 737-740, 1991.
- [5] K. Fan, J. Yu y W. Ho, «Improving photoanodes to obtain highly efficient dye-sensitized solar cells: a brief review,» *Mater Hertz*, vol. 3, nº 4, pp. 19-44, 2017.
- [6] C.-S. Chou, F.-C. Chou y J.-Y. Kang, «Preparation of ZnO-coated TiO₂ electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells,» *Powder Technol.*, nº 38-45, pp. 215-216, 2012.
- [7] D. Sengupta, P. Das, B. Mondal y K. Mukherjee, «Effects of doping, porphology and film-thickness of photoanode materials for dye sensitized solar cell application,» *A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 60, pp. 356-376, 2016.
- [8] J. Solís, «Física de celdas fotovoltaicas,» 10 Febrero 2012. [En línea]. Available: http://www.perusolar.org/wp-content/uploads/2012/12/III_Jsolis1.pdf.
- [9] S. Sze y K. N. Kwok, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons, 2006.
- [10] J. Bisquert y V. Vikhrenko, *J Phys Chem*, vol. B, nº 108:23, pp. 13-22, 2004.
- [11] L. Hernández, «El problema energético en el desarrollo global y la energía fotovoltaica,» *Revista Iberoamericana de Física*, vol. 2, nº 1, 2006.
- [12] M., M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa y W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 18, pp. 346-352, 2010.
- [13] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa y W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 19, pp. 84-92, 2011.
- [14] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu y K. Yamamoto, «Silicon

- heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%,» *Nat. Energy*, nº 2, pp. 1-8, 2017.
- [15] M. Green , Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, D. Levi, J. Hohl-Ebinger y A. Ho-Baillie, «Solar cell efficiency tables (version 50),» *Prog. Photovolt.*, nº 25, pp. 668-676, 2017.
- [16] L. G., *Fabricación de celdas solares orgánicas de pequeña molécula y su caracterización mediante mediciones de intensidad de luz variable*, 2012.
- [17] Y. Jiménez, «La electrónica orgánica y la energía fotovoltaica,» 5 Marzo 2013. [En línea]. Available: <http://docplayer.es/9170953-La-electronica-organica-y-la-energia-fotovoltaica-ing-yeraldine-r-c-i-12-544-197.html>.
- [18] M. Campoy, «Células solares basadas en plásticos semiconductores,» 2011. [En línea]. Available: <http://icmab.es/newspapers/1687-celulas-solares-basadas-en-plasticos-semiconductores-mariano-campoy>.
- [19] S. Yuan, Q. Tang, B. He y L. Yu, «Conducting gel electrolytes with microporous structures for efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 1148-1155, 2015.
- [20] NREL, «National Renewable Energy Laboratory, Photovoltaic Research,» 2019.
- [21] B. O'Regan y M. Grätzel, «A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,» *Nature*, vol. 353, nº 737, 1991.
- [22] D. Meissner, «Photoelectrochemical solar energy conversion,» *Solar technology*, 1999.
- [23] N. S. Lewis, «New directions and challenges in electrochemistry: Frontiers of research in photoelectrochemical solar energy conversion,» *Journal of electroanalytical chemistry*, nº 508, pp. 1-10, 2001.
- [24] S. Chandra y R. K. Pandey, «Semiconductor photoelectrochemical solar cells,» *Physical state solid*, vol. a, nº 72, pp. 415-454, 1982.
- [25] D. Mao, K. D. Kim y A. Frank, «Open circuit photovoltage and charge recombination at semiconductor/liquid interfaces,» *Electrochemical society*, nº 141, pp. 1231-1236, 1994.
- [26] E. N. Jayaweera, C. Ranasinghe, G. R. A. Kumara, W. M. N. M. B. Wanninayake, K. G. C. Senarathne, K. Tennakone, R. M. G. Rajapakse y O. A. Ileperuma, «Novel method to improve performance of dye-sensitized solar cells based on quasi-solid gel-polymer electrolytes,» *Electrochimical Acta*, vol. 152, pp. 360-367, 2015.
- [27] F. Cao, G. Oskam y P. C. Searson, «A solid state, dye-sensitized photoelectrochemical cell,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 17071-17073, 1995.

- [28] Z. Lan, J. Wu, J. Lin y M. Huang, «Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with a novel efficient absorbent for liquid electrolyte based on PAA-PEG hybrid,» *Journal of Power Sources*, vol. 164, pp. 921-925, 2007.
- [29] D. F. Acevedo, H. J. Salavagione, M. C. Miras y C. A. Barbero, «Synthesis, properties and applications of functionalized polyanilines,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 16, pp. 259-269, 2005.
- [30] A. G. Yavuz, A. Uygun y H. Kaplan Can, «The effect of synthesis media on the properties of substituted polyaniline/chitosan composites,» *Journal Carbohydrate Research*, vol. 346, pp. 2063-2069, 2011.
- [31] S. Wang, Q.-X. Zhang, Y.-Z. Xu, D.-M. Li, Y.-H. Luo y Q.-B. Meng, «Single step in-situ preparation of thin film electrolyte for quasi-solid state quantum dot sensitized solar cell,» *Journal of Power Sources*, vol. 224, pp. 152-157, 2013.
- [32] F. Bella, N. N. Mobarak, F. N. Jumaah y A. Ahmad, «From seaweeds to biopolymeric electrolytes for third generation solar cells: An intriguing approach,» *Electrochemical Acta*, vol. 151, pp. 306-311, 2015.
- [33] N. Karim, U. Mehmood, H. Zahid y T. Asif, «Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs),» *Solar Energy*, vol. 185, pp. 165-188, 2019.
- [34] S. Aksoy, K. Gorgun, Y. Caglar y M. Caglar , «Effect of loading and standby time of the organic dye N719 on the photovoltaic performed of ZnO based DSSC,» *Journal of Molecular Structure*, n° 1189, pp. 181-186, 2019.
- [35] M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. Murakami y H. Snaith, «Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,» *Science*, vol. 338, n° 6107, pp. 643-647, 2012.
- [36] J. Im, C. Lee, J. Lee, S. Park y N. Park, «6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell,» *Nanoscale*, vol. 3, n° 10, pp. 4088-4091, 2011.
- [37] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. Chandiran y B. Liu, «Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells,» *Journal of The American Chemical Society*, vol. 134, n° 42, pp. 17396-17399, 2012.
- [38] M. Grätzel, *Nature*, vol. 414, pp. 338-344, 2001.
- [39] S. Kalra, *Diabetes. J. Pak Med Assoc*, vol. 63, n° 4, p. 532, 2013.
- [40] G. Mandal, S. Bhattacharya, J. Chowdhury y T. Ganguly, «Mode of anchoring of ZnO nanoparticles to molecules having both -COOH and -NH functionalities,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 96, n° 1, pp. 9-17, 2010.
- [41] Q. Wu, Y. Shen, L. Li, M. Cao, F. Gu y L. Wang, «Morphology and properties of NiO electrodes for p-DSSCs based on hydrothermal method,» *Applied Surface Science*, n° 276, pp. 411-416, 2013.

- [42] C. Barbé, F. Arendse y P. Comte, «Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, nº 12, pp. 3157-3171, 1997.
- [43] P. Sommeling, B. O'Regan y R. Haswell, «Influence of a TiCl₄ post-treatment on nanocrystalline TiO₂ films in dye-sensitized solar cells,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, nº 3, pp. 19191-19197, 2006.
- [44] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide y L. Han, «Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%,» *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, vol. 45, nº 25, pp. 638-640, 2006.
- [45] S. Ito, S. Zakeeruddin y R. Humphry-Baker, «High efficiency organic dye sensitized solar cells controlled by nanocrystalline TiO₂ electrode thickness,» *Advanced Materials*, vol. 18, nº 9, pp. 1202-1205, 2006.
- [46] S. Hore, E. Palomares y H. Smit, «Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ films: functional studies in dye sensitized solar cells,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, nº 3, pp. 412-418, 2005.
- [47] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S. Lindquist y A. Hagfeldt, «A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 73, nº 1, pp. 51-58, 2002.
- [48] S. Burnside, J.-E. Moser, M. Brooks, M. Grätzel y D. Cahen, «Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar devices: increasing photovoltage through flatband potential engineering,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, nº 43, pp. 9328-9332, 1999.
- [49] K. Tennakone, P. Bandaranayake, P. Jayaweera, A. Konno y G. Kumara, «Dye-sensitized composite semiconductor nanostructures,» *Physica E*, vol. 14, nº 1-2, pp. 190-196, 2002.
- [50] K. Sayama, H. Sugihara y H. Arakawa, «Photoelectrochemical properties of a porous Nb₂O₅ electrode sensitized by a ruthenium dye,» *Chemistry of Materials*, vol. 10, nº 12, pp. 3825-3832, 1998.
- [51] P. Sehgal y A. Narula, «Metal substituted metalloporphyrins as efficient photosensitizers for enhanced solar energy,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 375, pp. 91-99, 2019.
- [52] C. Tseng, F. Taufany, S. Nachimuthu, J.-C. Jiang y D. Liaw, «Design strategies of metal free-organic sensitizers for dye sensitized solar cells: Role of donor and acceptor monomers,» *Organic Electronics*, pp. 1205-1214, 2014.

- [53] P. Roy, S. Albu y P. Schmuki, «TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops,» *Electrochemistry Communications*, vol. 12, nº 7, pp. 949-951, 2010.
- [54] F. Pichot y B. Gregg, «The photovoltage-determining mechanism in dye-sensitized solar cells,» *J. Phys. Chem.*, vol. B, nº 104, pp. 6-10, 2000.
- [55] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. Guillemoles y I. Riess, «Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells,» *J. Phys. Chem.*, vol. B, nº 104, pp. 2053-2059, 2000.
- [56] G. Hodes, L. Thompson, J. DuBow y K. Rajshwar, «Heterojunction silicon/indium tin oxide photoelectrodes: development of stable systems in aqueous electrolytes and their applicability to solar energy conversion and storage,» *J. Am. Chem. Soc.*, nº 105, pp. 324-330, 1983.
- [57] P. Cameron y L. Peter, «Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells,» *J. Phys. Chem.*, vol. B, nº 107, pp. 14394-14400, 2003.
- [58] G. Kron, L. Rau y J. Werner, «Influence of the Built-in voltage on the fill factor of dye-sensitized solar cells,» *J. Phys. Chem.*, vol. B, nº 107, pp. 13258-13261, 2003.
- [59] J. Gong, J. Liang y K. Sumathy, «Review on dyes-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 16, pp. 5848-5860, 2012.
- [60] K. Fan-Tai, D. Song-Yuan y W. Kong-Jia, «Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells,» *Advances in Optoelectronics*, pp. 1-9, 2007.
- [61] M. Nayaran, «Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers,» *Renewable and Sustainable Energy Rev*, vol. 148, pp. 1-8, 2011.
- [62] K. Kakiage, T. Tokutome, S. Iwamoto, T. Kyomen y M. Hanaya, *Chem. Commun.*, nº 49, pp. 179-180, 2013.
- [63] B. E. Hardin, H. J. Snaith y M. D. McGehee, «The renaissance of dye-sensitized solar cells,» *Nature photonics*, vol. 6, pp. 162-169, 2006.
- [64] X. Zhang, J.-J. Zhang y Y.-Y. Xia, «Molecular design of coumarin dyes with high efficiency in dye-sensitized solar cells,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 194, nº 2-3, pp. 167-172, 2008.
- [65] Q. Zhang, C. Dandeneau, Z. Zhou y G. Cao, *Adv. Mater.*, vol. 21, p. 4087, 2009.
- [66] P. Guo y M. Aegerter, *Thin Solid Films*, nº 351, p. 290, 1999.
- [67] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini y A. Bosin, *Phys. Rev.*, vol. B, nº 59, p. 8026, 1999.

- [68] O. Dulub, L. A. Boatner y U. Diebold, *Surf. Sci.*, vol. 519, p. 201, 2002.
- [69] O. Madelung, «Semiconductors-Basic Data,» *Springer*, 1996.
- [70] Q. Zhang, C. Dandeneau, X. Zhou y G. Cao, *Adv. Mater.*, nº 21, p. 4087, 2009.
- [71] M. Aguilar Franco, «La titania (TiO₂) su importancia y sus aplicaciones,» *Repositorio Universidad Nacional Autónoma de México*, 2000.
- [72] Y. K. C. C. S. L. S. K. Kwon, *Ceram. Process. Res.*, nº 3, p. 146, 2002.
- [73] F. Bensouici, T. Souier, A. Dakhel , A. Iratni, R. Tala-Ighil y M. Bououdina, «Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO₂ thin film,» *Superlattices and Microstructures*, pp. 255-265, 2015.
- [74] M. y. o. Guzmán, «Estudio de las Reacciones de Hidrólisis y Condensación del Titanio en Presencia de Acetilacetona.,» *Revista Académica Colombiana de Ciencias*, vol. XXXI (121), pp. 529-536, 2007.
- [75] A. J. López Galisteo, «Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre material compuesto Al-SiC,» España, 2007.
- [76] C. J. Brinker & W., SOL-GEL SCIENCE, Boston San Diego New York: Academic Press, INC., 1990, p. xi.
- [77] H. Zhu, C. Zhang y Y. Yin , «Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation,» *Journal of Crystal Growth*, nº 270, pp. 722-728, 2004.
- [78] M. Vollmer, «Physics of the microwave oven,» *Physics Education*, nº 39, pp. 74-81, 2004.
- [79] S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, p. 233, 1997.
- [80] D. M. P. Mingos y D. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, nº 20, pp. 1-47, 1991.
- [81] J. Zhao y W. Yan, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, vol. 8, pp. 173-195, 2011.
- [82] R. K. Sahu, M. L. Rao y S. S. Manoharan, *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 4099-4102, 2001.
- [83] M. Nücher, B. Ondruschka, W. Bonrath y A. Gum, *Green. Chem.*, vol. 6, p. 128, 2004.
- [84] J. Prado-Gonjal y E. Morán, «Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos,» *An. Quim.*, vol. 2, nº 107, pp. 129-136, 2011.
- [85] F. Krebs, «Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, nº 93, pp. 394-412, 2009.

- [86] J. M. Marco Hernández, «Análisis de estructuras multicapa depositadas sobre vidrio para control óptico y energético: comportamiento en procesos de templado y cruvado,» 2004.
- [87] E. N. Jayaweera, C. S. K. Ranasinghe, G. R. A. Kumara, W. M. N. M. B. Wanninayake, K. G. C. Senarathne, K. Tennakone, R. M. G. Rajapakse y O. A. Ileperuma, «Novel method to improve performance of dye- sensitized solar cells based on quasi-solid gel-polymer electrolytes,» *Electrochimica Acta*, vol. 152, pp. 360-367, 2015.
- [88] P. J. Cameron y L. M. Peter, «How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells?,» *Journal of physical chemistry*, vol. B, nº 109, pp. 7392-7398, 2005.
- [89] W. Campbell, K. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Wash, K. Gordon, Schmidt L., M. K. Nazeeruddin , Q. Wang, M. Grätzel y D. L. Officer, «Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells,» *Journal Physical and Chemistry*, pp. 11760-11762, 2007.
- [90] B. Hu, Q. Tang, E. Benlin, L. Lin y H. Chen, «Mesoporous TiO₂ anodes for efficient dye-sensitized solar cells: An efficiency of 9.86% under one sun illumination,» *Journal of Power Sources*, nº 267, pp. 445-451, 2014.
- [91] Y. Wang, Y. He, Q. Lai y M. Fan, «Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material,» *Journal of Environmental Science*, p. 39, 2014.
- [92] R. Escalante, «Control de espesor en las capas de TiO₂ por medio del depósito con serigrafía y su relación con la eficiencia en la celda solar electroquímica,» *in Facultad de Ingeniería*, p. 57, 2011.
- [93] B. Cullity y S. Stock, *Elements of X-Ray diffraction*, tercera ed., Prentice Hall, 2001.
- [94] S. García y M. García Bermejo, «Técnico especialista en laboratorio de atención primaria del Instituto de la Salud,» España, 2006.
- [95] D. Skoog, F. Holler y T. A. Nieman, *PRINCIPIOS DE ANALISIS INSTRUMENTAL*, 2001.
- [96] W. Zho y Z. Wang, *Scanning Microscopy fot nanotechnology*, primera ed., Springer, 2006.
- [97] C. Xiang , Q. Xie, J. Hu y S. Yao, «Studies on electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine and degradation of the resultant copolymers via electrochemical quartz crystal microbalance and scanning electrochemical microscope: synthetic metals,» vol. 156, pp. 444-453, 2006.

- [98] J. Halme y K. Miettunen, «Dye sensitized solar solar, IMVS and IMPS measurements,» *Metrohm Autolab*, pp. 1-4, 2019.
- [99] P. Nayak, J. Bisquert y D. Cahen, «Assessing possibilities and limits for solar cells,» *Advanced materials*, vol. 23, nº 25, pp. 2870-2876, 2011.
- [100] E. Morales R., M. N. R., D. Reyes-Coronado, R. Magaña C., R. Acosta D., G. Alonso-Núñez y X. Mathew, «Physical properties of the CNT: TiO₂ films prepared by sol-gel dip coating,» *Solar Energy*, vol. 4, nº 86, pp. 1037-1044, 2012.
- [101] N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, S. C. Sharma, D. Sunitha y R. P. S. Chakradhar, «Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd₂O₃ nanoparticles,» *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, nº 96, pp. 532-540, 2012.
- [102] R. Syafinar, N. Gomesh, M. Irwanto, M. Fareq y Y. M. Irwan, «Chlorophyll pigments as nature based dye for dye-sensitized solar cell (DSSC),» *Energy Procedia*, nº 79, pp. 896-902, 2015.
- [103] T. C. Li, T. H. Kuan y J. F. Lin, «Effects of inclinations angle during Al-doped ZnO film deposition and number of bending cycles on electrical, piezoelectric, optical and mechanical properties and fatigue life,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, vol. 2, nº 34, pp. 121-501, 2016.
- [104] G. Wang, L. Xu, J. Zhang, T. Yin y D. Han, «Enhanced photocatalytic activity of powders (P25) via calcination treatment,» *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [105] H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk y A. Hoffmann, «Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn (OH)₂ core-shell structure,» *Applied Physics Letters*, vol. 2, nº 80, pp. 210-212, 2002.
- [106] N. K. Elumalai, C. Vijila, R. Jose, A. Uddin y S. Ramakrishna, «Metal oxide semiconducting interfacial layers for photovoltaic and photocatalytic applications,» *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 3, nº 4, pp. 1-25, 2015.
- [107] N. M. Gómez-Ortiz, I. A. Vázquez-Maldonado, A. R. Pérez-Espadas, G. J. Mena-Rejón, J. A. Azamar-Barrios y G. Oskam, «Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 1, nº 94, pp. 40-44, 2010.
- [108] N. M. Gómez-Órtiz, I. A. Vázquez-Maldonado, A. R. Pérez-Espadas, G. J. Mena-Rejón, J. A. Azamar-Barrios y G. Oskam, «Dye-sensitized solar cells

- with natural dyes extracted from achiote seeds,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 1, nº 94, pp. 40-44, 2010.
- [109] E. Guillén, F. Casanueva, J. A. Anta, A. Vega-Poot, G. Oskam, R. Alcántara y J. Martín-Calleja, «Photovoltaic performance of nanostructured zinc oxide sensitized with xanthene dyes,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vols. %1 de %22-3, nº 200, pp. 364-370, 2008.
- [110] A. E. Suliman, Y. Tang y L. Xu, «Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 18, nº 91, pp. 1658-1662, 2007.
- [111] A. B. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp y M. J. Pellin, «ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells,» *Nano letters*, vol. 7, nº 8, pp. 2183-2187, 2007.
- [112] J. Reszczyńska, T. Grzyb, J. Sobczak, W. Lisiwski, M. Gazda y B. Ohtani, «Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 40-49, 2015.
- [113] C. Martínez-Alonso, «Purity and crystallinity of microwave synthesized antimony sulfide microrods,» *Materials Chemistry and Physics*, 2016.
- [114] M. Ranjbar y A. Mohadesi, *J Mater Sci. Mater Electron*, vol. 27, nº 862, 2016.
- [115] F. Deorsola y D. Vallauri, «Synthesis of TiO₂ nanoparticles through the Gel Combustion process,» *Journal of Materials Science*, vol. 43, nº 9, pp. 3274-3278, 2008.
- [116] K. Thangavelu, R. Annamalai y D. Arulnandhi, «Synthesis and characterization of nanosized TiO₂ powder derived from a sol-gel process in acidic conditions,» *IJESET*, pp. 90-95, 2013.
- [117] J. E. Tapia, «Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando nanomateriales de TiO₂, ZnO y CuO soportados en SBA-15,» 2017.
- [118] I. S. Bonelli, «Low temperature RF plasma nitriding of self-organized TiO₂ nanotubes for effective bandgap reduction,» *Applied Surface Science*, nº 442, pp. 239-244, 2018.
- [119] A. Rajender y P. Giri, «Strain induced phase formation, microstructural evolution and band gap narrowing strained TiO₂ nanocrystals grown by ball milling,» *Journal of Alloys and Compounds*, nº 676, pp. 591-600, 2016.
- [120] Z.-M. Liu, L. Peng y A.-W. Tang, «Fluoride-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with tunable shape and band gap via solvothermal approach,» *Chinese Chemical Letters*, 2016.
- [121] J. Livage, M. Henry y C. Sánchez, *Prog. Solid St. Chem*, vol. 8, nº 259, 1988.
- [122] Z. He, Z. Zhu, J. Li, J. Zhou y N. Wei, «Characterization and activity of mesoporous titanium dioxide beads with high surface areas and controllable pore sizes,» *Journal of Hazardous Materials*, nº 190, pp. 133-139, 2011.

- [123] A. Londoño, J. Jurado y C. Vargas, «Estudio Vibracional de Nanoestructuras de ZnO Sinterizadas por Reacción en Estado Sólido,» *Rev. Colomb. Física*, nº 44, pp. 71-75, 2012.
- [124] L. Znaidi, «Sol-gel deposited ZnO thin films: A review,» *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater Adv. Technol.*, nº 174, pp. 18-39, 2010.
- [125] J. Wang, H. F. Luo, T. Cheny y Z. H. Yuan , «A facile shape-selective growth of ZnO nanotips and graded nanowires from its oriented nanorods in a saturated ZnS solution,» *Nanotechnology*, vol. 21, nº 505603, 2010.
- [126] C. S. O. N. D. K. Vinod, «Effects of inclination angle during Al-doped ZnO film deposition and number of bending cycles on electrical, piezoelectric, optical and mechanical properties and fatigue life,» *Mater. Lett.*, nº 101, pp. 57-60, 2013.
- [127] E. Herrera, F. Cadena y L. Lascano, «Estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de nanopartículas de cinc por el métoo de sol-gel controlado: materiales y métodos,» *Revista Politécnica*, vol. 31, pp. 41-50, 2012.
- [128] C. Justin Raj, S.-K. Kim, K.-H. Yu y H.-J. Kim, «Photo-electrochemical properties of variously-sized titanium dioxide nanoparticle-based dye-sensitized solar cells,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 26, pp. 354-359, 2014.
- [129] R. Swanepoel, «Determination of the thickness and optical constants of amorphous silico,» *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, nº 1214, 1983.
- [130] K. Hongstith, D. Hongstith, D. Wongratanaphisan, A. Gardchareon, S. Phadungdhithidhada, P. Singjai y S. Choopun, «Sparking deposited ZnO nanoparticles as double-layered photoelectrode in ZnO dye-sensitized solar cell,» *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 260-266, 2013.
- [131] A. Agrawal, T. A. Dar y P. Sen, «Structural and optical studies of magnesium doped zinc oxide thin films,» *J. Nano-Electron. Phys.*, vol. 5, pp. 2-4, 2013.
- [132] O. Marín, M. Tirado, N. Budini y E. E. Mosquera Vargas, «Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent,» *Mater. Sci. Semicond. Process*, vol. 56, pp. 59-65, 2016.
- [133] A. Londoño, J. Jurado y C. Vargas, *Rev. Colomb. Física*, vol. 44, pp. 71-75, 2012.
- [134] L. Znaidi, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol*, vol. 174, pp. 18-30, 2010.
- [135] C. Jiang, W. L. Koh, W. Hong y y. Li, «Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO₂ blocking layer films for solid-state dye-

- sensitized solar cells,» *Journal of solid state chemistry*, nº 198, pp. 197-202, 2013.
- [136] M. Ben Karoui, Z. Kaddachi y R. Gharbi, «Optical properties of nanostructured TiO₂ thin films,» *Journal of Physics: Conference Series*, pp. 1-6, 2015.
- [137] V. Coleman, C. J. Agadish y D. Look, «Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications,» *Elsevier*, 2006.
- [138] J. C. Manifacier, J. Gasiot y J. P. Fillard, «A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film,» *Journal of Physics E: Scientific instruments*, 1976.
- [139] T. Atefeh y R. Davood, «The annealing temperature dependence anatase TiO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation method,» *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, 2016.
- [140] M. Hezam, N. Tabet y A. Mekki, «Synthesis and characterization of DC magnetron sputtered ZnO thin films under high working pressures,» *Thin Solid Film*, pp. 1-4, 2010.
- [141] Q. Li, Q. Tang, L. Lin, X. Chen, H. Chen, L. Chu, H. Xu, M. Li, Y. Qin y B. He, «A simple approach of enhancing photovoltaic performances of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by integrating conducting polyaniline into electrical insulating gel electrolyte,» *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 468-474, 2014.
- [142] S. Kanmani, N. Rajamanickam y K. Ramachandran, «Eosin yellowish dye sensitized solid state solar cells with titanium dioxide electrodes composed of nanoparticles/nanowires,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 767, pp. 174-181, 2016.
- [143] E. Kouhestanian, E. Ranjbar, M. Mozaffari y H. Salaramoli, «Investigating the effects of thickness on the performance of ZnO-based DSSCs,» *Progress in Color, Colorants and Coatings*, vol. 14, nº 2, pp. 101-112, 2021.
- [144] R. Rahmanian y S. A. Mozaffari, «Electrochemical fabrication of ZnO-polyvinyl alcohol nanostructured hybrid film for application to urea biosensor,» *Sensor Actuator B: chem*, nº 207, pp. 772-787, 2015.
- [145] V. Sudhakar, A. Arulkashmir y K. Krishnamoorthy, *Chem. Commun*, nº 53, pp. 6629-6632, 2017.
- [146] A. Sacco, «Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells,» *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, nº 217, pp. 814-829, 2017.
- [147] Q. Wang, J. E. Moser y M. Gratzel, «Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells,» *J. Phys- Chem B*, vol. 109, nº 31, pp. 14945-14953, 2005.

- [148] G. S. Huang, X. L. Wu y Y. C. Cheng, «Fabrication and characterization of anodic ZnO particles,» *Applied Physicd A. Materials Science & Processing*, vol. 86, nº 4, pp. 463-467, 2007.
- [149] A. Londoño, J. Jurado y C. Vargas, «Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sintetizadas por reacción en estado sólido,» *Rev. Colomb. Física*, vol. 44, pp. 71-75, 2012.
- [150] A. Londoño, J. Jurado y C. Vargas, «Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sintetizadas por reacción en estado sólido,» *Rev. Colomb. Física*, vol. 44, pp. 71-75, 2012.
- [151] L. Znaidi , «Sol-gel deposited ZnO thin films; A review,» *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.*, vol. 174, pp. 18-30, 2010.
- [152] Z. Huang, G. Natu, Z. Ji, P. Hasin y Y. Wu, *J. Phys. Chem. C*, pp. 25109-25114, 2011.
- [153] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano , H. Hanafusa y Y. Kuwano, «Development of new a Si/C heterojunction solar cells-ACJ-HIT (artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer),» *Jpn. J. Appl. Phys.*, nº 31, pp. 3518-3522, 1992.
- [154] K. Lee y H. Kim, «Polymer photovoltaic cells based on conjugated polymer-fullerene composites,» *Current Applied Physics*, vol. 4, pp. 323-326, 2004.
- [155] M. Rani, R. Ramachandran y S. Kabilan, «A facile synthesis and characterization of semiconducting p-phenylenediamine-aniline copolymer,» *Journal Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 678-684, 2010.
- [156] S. Aung, Y. Hao, T. Oo y G. Boschloo, «Kinetic study of carminic acid and santalin natural dyes in dye-sensitized solar cells,» *J Photochem Photoiol A: Chem*, vol. 325, pp. 1-8, 2016.
- [157] E. Palomarc, J. Clifford, S. Haque, T. Lutz y J. Durant, «Slow charge recombination in dye-sensitized solar cells (DSSC) using Al₂O₃ coated nanoporous TiO₂ films,» *Chemical Communications*, nº 14, pp. 1464-1565, 2002.
- [158] A. Kay y M. Grätzel, «Dye-sensitized core-shell nanocrystals: improved efficiency of mesoporous thin oxide electrodes coated with a thin layer of an insulating oxide,» *Chemistry of Materials*, vol. 14, nº 7, pp. 2930-2935, 2002.
- [159] G. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. Varghese y C. Grimes, «Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells,» *Nano Letters*, vol. 6, nº 2, pp. 215-218, 2006.
- [160] M. Zúkalová, A. Zúkal, L. Kavan, M. Nazeeruddin, P. Liska y M. Grätzel, «Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells,» *Nano Letters*, vol. 5, nº 9, pp. 1789-1792, 2005.

- [161] K. Zhu, N. Neale, A. Miedaner y A. Frank, «Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays,» *Nano Letters*, vol. 7, n° 1, pp. 69-74, 2007.
- [162] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna y V. Loddo, *Energy Environ. Sci.*, n° 2, p. 838, 2009.
- [163] T. S. Senthil, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan y M. Thambidurai, «Preparation and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films,» *Materials Science and Engineering*, vol. B, pp. 102-104, 2010.
- [164] K. K. L. C. S. K. Kwon Y.J., *Ceram Process*, n° 3, p. 146, 2002.
- [165] C. Y. M. Y. L. X. Zhang H., *Lumin*, n° 121, p. 601, 2006.
- [166] P. S. Parida K.M, «Sol.,» *Energy*, n° 80, p. 1048, 2006.
- [167] S. H. Moghaddam F.M., *Mater. Sci. Eng.*, vol. B, n° 139, p. 265, 2007.
- [168] Hernández Clímaco E. K., «Oxidación de CO con catalizadores de Cu/TiO₂-ZrO₂ y Cu-V/TiO₂-ZrO₂ preparados por Sol-Gel,» Oaxaca, México, 2009.
- [169] Sakka S., «Handbook of Sol-Gel science and technology,» 1a. ed., Kluwer Academic Publisher, 1980.
- [170] E. López Patiño, «Síntesis y caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con hierro al 10%,» Medellín, Colombia, 2012.
- [171] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey y J. Westman, *Tetrahedron*, vol. 57, p. 9225, 2001.
- [172] H. Adachi y K. Wasa, «Thin films and nanomaterials,» de *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films*, Second Edition ed., 2012, pp. 3-39.
- [173] D. Mattox, «Sputtering configurations,» de *Handbook of physical vapor deposition (PVD): Film formation, Adhesion, Surface preparation and contamination control*, 1998, pp. 354-363.
- [174] R. Rodríguez y A. García Cortés, «Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente,» Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, España, 2006.
- [175] A. Martínez Orellana, «Área de microscopía,» 2011. [En línea]. Available: www.uma.es/sme/nueva/documentos/EDXS.pdf.
- [176] Z. Ji, G. Natu, Z. Huang y Y. Wu, «Linker effect in organic donor-acceptor dyes for p-type NiO dye sensitized solar cells,» *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n° 8, pp. 2818-2821, 2011.
- [177] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt y G. Boschloo, «Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: studies of charge transport and carrier

- lifetime,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 2, n° 111, pp. 1035-1041, 2007.
- [178] S. Shah, N. N. S. Baharun, S. N. F. Yusuf y A. K. Arof , «Efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells (DSSCs) using copper nanopowder (CuNW) in TiO₂ as photoanode,» *Materials Science and Engineering*, vol. 515, n° 1, 2019.
- [179] Z. Li, L. Yu, H. Wang, H. Yang y H. Ma, «TiO₂ passivation nayer on ZnO hollow microspheres for quantum dye sensitized solar cells with improved light harvesting and electron collection,» *Nanomaterials*, vol. 10, n° 4, p. 631, 2020.
- [180] Z. Ji, G. Natsu, Z. Huang y Y. Wu, «Linker effect in organic donor-acceptor dyes for type NiO dye sensitized solar cells,» *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n° 8, pp. 2818-2821, 2011.
- [181] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Haffeldt y G. Boschloo, «Compariso of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: studies of charge transport and carrier lifetime,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 2, pp. 1035-1041, 2007.
- [182] S. Shah, N. N. S. Baharun, S. N. F. Yusuf y A. K. Arof, «Efficnecy enhancement of dye-sensitized solar cells (DSSCs) using copper nanopowder (CuNW) in TiO₂ as photoanode,» *Materials Science and Engineering*, vol. 515, n° 1, p. 120, 2019.
- [183] Z. Li, L. Yu, H. Wang, H. Yang y H. Ma, «TiO₂ passivation layer on ZnO hollow microspheres for quantum dots sensitized solar cells with improved light harvesting and electron collection,» *Nanomaterials*, vol. 10, n° 4, p. 631, 2020.