



BUAP

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química
Colegio de Ingeniería en Materiales

*Fabricación de celdas solares fotoelectroquímicas tipo "Grätzel":
comparación entre diferentes fuentes de TiO_2 poroso y
nanoestructurado*

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN
MATERIALES

PRESENTA:
DAFNE AGUILAR TERRONES

DIRECTORES:
Dr. Julio Villanueva Cab (IFUAP)
Co-Dr. Umapada Pal (IFUAP)

Puebla, Puebla. Enero 2016

Índice

Capítulo 1: Motivación	1
1.1 Introducción	1
1.2 Sistemas Fotovoltaicos	1
1.3 Justificación y Objetivos	4
1.3.1 Justificación.....	4
1.3.2 Objetivo General.....	4
1.3.3 Objetivos Específicos.....	4
Capítulo 2: Celdas Solares tipo Grätzel	5
2.1 Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante	5
Sustratos.....	6
Película nano-estructurada.....	6
Colorante.....	6
Electrolito.....	6
Contraelectrodo.....	7
2.2 Principio de funcionamiento de una celda fotovoltaica tipo Grätzel	7
2.3 Generación de voltaje y fotocorriente en celdas DSSCs	9
Proceso de generación de electrones.....	9
Proceso de inyección.....	10
Proceso de colección.....	10
Capítulo 3: Metodología	11
3.1 Fabricación de películas de TiO₂	11
Preparación de pastas.....	11
Depósito de TiO ₂ poroso.....	11
3.2 Caracterización de películas de TiO₂	12
Perfilometría.....	12
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	13
Difracción de rayos X (DRX).....	14
Índices de Miller.....	16
Espectrometría UV-Vis.....	17
3.3 Fabricación de celdas tipo Grätzel	20
Preparación del contraelectrodo (Pt).....	20
Preparación del electrolito.....	21
Sensibilización de la película de TiO ₂	21
Armado de celdas.....	22
3.4 Caracterización Fotovoltaica realizada a las celdas	23
Curvas Corriente-Voltaje (<i>I-V</i>).....	23
Capítulo 4: Resultados y discusiones	25
4.1 Estimación del espesor de las películas	25
4.2 Análisis morfológico de las películas	27

4.3 Análisis estructural de las películas de TiO₂	28
4.4 Caracterización óptica de las películas por espectroscopía UV-Vis	32
4.5 Caracterización fotovoltaica	36
Comportamiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas con la pasta Degussa...	36
Comportamiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas con el pasta Dyesol.....	39
Comportamiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas con la pasta mesoporosa..	41
Resumen de los resultados.....	43
Tabla comparativa de las películas.....	43
Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas.....	44
Capítulo 5: Conclusiones	45
Referencias	46

Índice de tablas

Tabla 1.1 Récord de eficiencias publicadas en DSSCs de varios tamaños.....	2
Tabla 4.1 Resumen del comportamiento fotovoltaico (medido el día de su fabricación) para DSSCs fabricadas con la pasta Degussa.....	37
Tabla 4.2 Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas DSSC con la pasta Dyesol medido el día de su ensamblado.....	39
Tabla 4.3 Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas DSSC de la pasta mesoporosa medido el día de su armado.....	41
Tabla 4.4 Resumen de las caracterizaciones realizadas.....	43
Tabla 4.5 Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas.....	44

Índice de figuras

Figura 2.1 Esquema de una celda solar tipo Grätzel.....	5
Figura 2.2 Representación esquemática de una celda solar sensibilizada con tinte (DSSC)..	7
Figura 2.3 Esquema de niveles de energía en celdas solares sensibilizadas con colorante...	8
Esquema 3.1 Pasos utilizados para la preparación de electrodos de TiO ₂ sensibilizados...	11
Figura 3.1 a) Esquema del funcionamiento de un perfilómetro y b) fotografía perfilómetro Dektak 150.....	13
Figura 3.2 (a) Diagrama esquemático del proceso de dispersión de electrones en una muestra sólida; (b) Diagrama esquemático de un SEM.....	13
Figura 3.3 Esquema representativo de la ley de Bragg.....	15
Figura 3.4 Familias de planos en cristales.....	15
Figura 3.5 Ejemplos de los índices de Miller. Figura adaptada de Wikipedia.....	16
Figura 3.6 Diagrama esquemático de un monocromador utilizado en un espectrómetro UV-Vis.....	17
Figura 3.7 Diagrama esquemático de transiciones electrónicas en semiconductores: (a) transición directa, (b) transición indirecta.....	19
Esquema 3.2 Pasos utilizados para la preparación de los contraelectrodos.....	20
Figura 3.8 Esquema utilizado para el armado de celdas DSSC.....	22
Figura 3.9 Diagrama esquemático del sistema de medición de corriente en función del voltaje (I vs. V).....	23

Figura 3.10 Curvas características de corriente-voltaje de una celda solar.....	24
Figura 4.1 Perfil típico de una película de TiO ₂ depositada utilizando la pasta Degussa P-25.....	25
Figura 4.2 Perfil típico de una película de TiO ₂ fabricada de la pasta Dyesol.....	26
Figura 4.3 Perfil típico de la película TiO ₂ fabricada con la pasta preparada de las nanoestructuras mesoporosas del IFUAP.....	26
Figura 4.4 Micrografías típicas de SEM de las películas de TiO ₂ depositadas con diferentes pastas, a) pasta comercial Dyesol, b) pasta Degussa P-25 y c) pasta mesoporosa fabricada en el laboratorio de nanoestructuras (IFUAP). Los insertos son las partes amplificados de las micrografías correspondientes.....	27
Figura 4.5 Patrón de difracción de rayos X de TiO ₂ ; a) película fabricada de la pasta Degussa P-25 con sus índices de Miller, b) planos cristalinos de la fase casiterita del óxido de estaño (SnO ₂) utilizado como sustrato.....	29
Figura 4.6 Patrón de difracción de rayos X de TiO ₂ ; a) película fabricada de la pasta Dyesol con sus índices de Miller, b) planos cristalinos de la fase casiterita del óxido de estaño (SnO ₂) utilizado como sustrato.....	30
Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos X de TiO ₂ ; a) película fabricada de la pasta de las nanoestructuras del IFUAP con sus índices de Miller, b) planos cristalinos de la fase casiterita del óxido de estaño (SnO ₂) utilizado como sustrato.....	31
Figura 4.8 Curva de (hv) vs $(ahv)^2$ para la película fabricada con la pasta Degussa P-25 y ajuste lineal (en color rojo) para determinar el ancho de banda prohibida.....	33
Figura 4.9 Curva de (hv) vs $(ahv)^2$ para la película fabricada de la pasta Dyesol y ajuste lineal (en color rojo) para determinar su ancho de banda prohibida.....	34
Figura 4.10 Curva de (hv) vs $(ahv)^2$ para la película fabricada con la pasta mesoporosa y ajuste lineal (en color rojo) para determinar el ancho de banda prohibida.....	35
Figura 4.11 Curva representativa de corriente contra voltaje de la pasta Degussa P-25. Celda de mayor eficiencia.....	36
Figura 4.12 Evolución temporal y ajuste lineal del grupo de celdas de la pasta Degussa P-25.....	38
Figura 4.13 Curva representativa de corriente contra voltaje de la pasta Dyesol. Celda de mayor eficiencia.....	39
Figura 4.14 Evolución temporal y ajuste lineal del grupo de celdas de la pasta Dyesol...40	
Figura 4.15 Curva representativa de corriente contra voltaje de la pasta mesoporosa. Celda de mayor eficiencia.....	41
Figura 4.16 Evolución temporal y ajuste lineal del grupo de celdas de la pasta mesoporosa.....	42

Capítulo 1

Motivación

1.1 Introducción

El uso extensivo y la creciente dependencia de los equipos eléctricos y electrónicos, así como automóviles e industrias, han aumentado la demanda de energía a escala mundial. Con la posible disminución de reservas de combustibles fósiles, es una necesidad urgente encontrar fuentes alternativas de energía para satisfacer su creciente demanda [1]. La energía solar está ampliamente disponible en todo el mundo y puede ser utilizada como una fuente alterna a los combustibles fósiles; así mismo puede mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero tales como el dióxido de carbono y el dióxido de azufre a la atmósfera. Según el *Solar and Wind Energy Resource Assessment (SWERA)*, la irradiación solar en México es aproximadamente 6 kWh/m²/día [2]. Según el Inventario Nacional de Energías Renovables (INERE, México), cubriendo el 1.5% del territorio nacional con un dispositivo fotovoltaico del 10% de eficiencia (de conversión luz a eléctrica) se calcula un potencial de generación de 6, 500,000GWh/a [3], valor 25 veces mayor al consumo energético nacional total del 2014, cuyo valor fue de 258,256GWh/a [4]. Por lo tanto, nuestro país necesita invertir y explotar éste potencial desarrollando tecnologías de conversión de energía de radiación electromagnética proveniente del sol, a eléctrica.

1.2 Sistemas Fotovoltaicos

Estos sistemas funcionan por medio del efecto fotovoltaico, el cual, consiste en convertir la energía luminosa (los fotones de luz) en energía eléctrica, capaz de impulsar los electrones despididos del material semiconductor a través de un circuito exterior [5]. La radiación solar se destaca por ser la fuente de energía más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable. Una de las opciones para convertir la energía solar, es el uso de sistemas fotovoltaicos, como solución para el abastecimiento energético convencional.

Una alternativa de diseño de celdas fotovoltaicas eficientes es el uso de celdas solares sensibilizadas por colorantes, DSSCs por sus siglas en inglés *Dye-sensitized solar cells*, o también llamadas celdas tipo Grätzel por el nombre de su inventor Michael Grätzel. Las celdas DSSCs o tipo Grätzel fueron fabricadas por primera vez por Brian O'Regan y Michael Grätzel en 1991 en un laboratorio de Lausanne, Suiza, alcanzando una eficiencia de 7.1% [6]. Estas celdas están basadas en una película nanoestructurada y porosa que tiene un área superficial muy grande pero que no absorbe radiación solar en la región del visible. Por esta razón se adsorben moléculas de colorante que sensibilizan la película nanoestructurada a la región del visible. El sistema se encuentra sumergido en una solución electrolítica que penetra la nanoestructura, con un par redox aceptor y donador de electrones, que tiene la función de regenerar al colorante oxidado después de que éste último dona un electrón a la película nanoestructurada. Las DSSC utilizan mecanismos de transferencia electrónica similares a los que ocurren durante la fotosíntesis en las plantas [7].

Tabla 1.1 Récord de eficiencias publicadas en DSSCs de varios tamaños.

Eficiencia (n) %	Área Superficial (A) cm ²	Año y Referencia
11.9	~ 0.20	2015, [8]
11.2	< 1	2005, [9]
11.1	0.21	2006, [10]
10.4	1	2005, [11]
10.1	1.31	2007, [12]
8.2	2.36	2001, [13]
6.3	26.50 (sub-módulo)	2006, [14]

En la tabla 1.1 [15] se muestra la evolución de las eficiencias en las DSSCs desde su invención en 1991, donde se observa que en áreas más grandes han sido reportadas eficiencias más bajas. A la fecha, la eficiencia más alta reportada para las DSSCs es de 13% [16] y la eficiencia más alta certificada es de 11.9% [8].

Las DSSCs han sido ampliamente reconocidas como una tecnología del futuro debido a sus características típicas como:

- Bajo impacto ambiental, debido a que no requieren de procesos complejos para su fabricación.
- No producen dióxido de carbono durante su uso.
- La contaminación de agua y aire durante su manufactura y operación es baja.
- Su eficiencia es mayor a bajas intensidades de iluminación y no depende del ángulo de incidencia de la radiación solar. Estas propiedades hacen que éste tipo de dispositivos fotovoltaicos sean potencialmente interesantes en aplicaciones de instalaciones en interiores.
- Bajos costos de operación y manufactura.
- Peso ligero.
- Son de alto valor arquitectónico, se integran fácilmente en diseños de construcción como techos, ventanas, etc.
- Es posible fabricar celdas flexibles y traslúcidas.
- Son relativamente más eficientes a altas temperaturas comparadas con celdas de silicio.
- A pesar de tener una capa activa, por ser traslúcidas permiten absorber luz por ambas caras.

La única desventaja de las DSSCs es su baja estabilidad fotoeléctrica, derivado del uso de electrolitos líquidos que contiene compuestos orgánicos volátiles.

El rendimiento de las celdas DSSCs depende fuertemente del transporte de portadores de carga (iones) en la solución electrolítica, la velocidad de colección de carga (electrones) en los electrodos y la velocidad de recombinación electrónica en la interfase óxido/electrolito. Debido a que el transporte electrónico, en esos dispositivos, depende fuertemente de los estados energéticos superficiales distribuidos dentro del ancho de banda del TiO_2 , las interfases óxido/electrolito juegan un papel importante en los procesos de transporte y

recombinación electrónica en el óxido semiconductor. Como las nanoestructuras y materiales porosos tienen gran área superficial específica, se espera que ofrezcan superficies más grandes, comparadas con películas planas, para absorber colorantes. De esta forma se mejora la capacidad de absorción de luz y la generación electrónica en las celdas DSSCs. Por consiguiente, utilizar nanoestructuras de TiO_2 con diferentes tamaños y porosidades puede contribuir en el rendimiento fotovoltaico de las DSSCs.

1.3 Justificación y Objetivos

1.3.1 Justificación

El óxido de titanio es el receptor de la carga electrónica generada por el colorante, este por sí solo absorbe una fracción muy pequeña de la luz solar, por lo que se ayuda del colorante para captar una fracción mayor de fotones, en el visible. Esta transferencia de electrón/electrón entre el TiO_2 y el colorante ocurre en el área superficial del dióxido de titanio, por lo que se aumenta la superficie activa de este último para incrementar su rendimiento mediante la nanoestructuración. Ésta investigación propone fabricar celdas fotovoltaicas tipo Grätzel, basadas en la sensibilización con colorante de películas de óxido metálico utilizando tres diferentes fuentes de TiO_2 poroso y nanoestructurado.

1.3.2 Objetivo General

Estudiar el efecto de la naturaleza (morfología y/o porosidad) del óxido metálico (TiO_2) en el comportamiento de las celdas solares tipo Grätzel.

1.3.3 Objetivos Específicos

- Fabricar celdas solares tipo Grätzel usando diferentes fuentes de dióxido de titanio poroso y nanoestructurado (Degussa, Dyesol, fabricado en el laboratorio de Nanoestructuras-IFUAP).
- Caracterizar las celdas fabricadas y verificar sus estabildades temporales.
- Comparar las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares fabricadas.

Capítulo 2

Celdas Solares tipo Grätzel

2.1 Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (DSSCs)

La DSSC se basa en un electrodo con una película mesoporosa nanoestructurada de un óxido de metal, generalmente dióxido de titanio (TiO_2) (ancho de banda 3.2 eV [17]) que cuenta con gran área superficial cubierta por moléculas adsorbidas de colorante. El óxido metálico es transparente a la luz visible, y la luz es absorbida por el colorante adsorbido en el óxido [18].

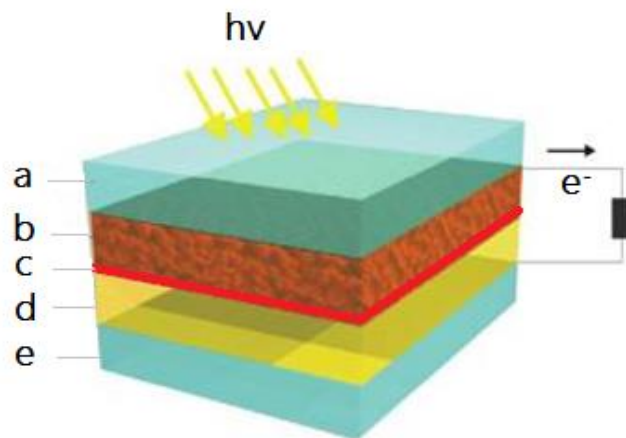


Figura 2.1 Esquema de una celda solar tipo Grätzel.

Los distintos elementos que componen la DSSC se encuentran esquematizados en la figura 2.1, donde se pueden identificar las siguientes partes [7]:

- Sustrato que consiste en un vidrio conductor transparente (TCO, *transparent conductive oxide*)
- Película nanoestructurada de dióxido de titanio, el cual trabaja como electrodo
- Colorante que es adsorbido en la superficie del electrodo
- Electrolito basado en un par redox, típicamente I^-/I_3^-
- Contraelectrodo, el cual consiste en un depósito de platino sobre un vidrio conductor transparente (TCO).

Sustratos

Usualmente, los sustratos más adecuados para estas aplicaciones son de SnO₂: F (FTO, por sus siglas en inglés *Fluorine doped tin oxide*) ya que estos mantienen su baja resistividad eléctrica aún cuando se someten a temperaturas altas. El FTO es comúnmente preferido para aplicaciones fotovoltaicas en comparación con el ITO (por sus siglas en inglés *Indium doped tin oxide*) debido a sus mejores propiedades ópticas en condiciones de trabajo. Por otro lado, el vidrio FTO también es usado como contraelectrodo (tiene un depósito de Pt).

Película nanoestructurada

El dióxido de titanio es el receptor de la carga electrónica generada por el colorante, éste por sí solo absorbe una fracción muy pequeña de la luz solar, debido a su gran ancho de banda prohibida (3.2 eV). Con ayuda del colorante se capta una mayor fracción de fotones del visible provenientes de la radiación solar. Debido a que el colorante se adsorbe en la superficie del TiO₂, una mayor superficie mejoraría el rendimiento de las celdas fabricadas.

Colorante

La función de los colorantes en las celdas solares tipo Grätzel es absorber la energía proveniente del Sol (fotones) en el espectro del visible, que conforma longitudes de onda entre 400-800nm [19], para llevar un electrón a un estado excitado para ser transferido posteriormente en la banda de conducción del TiO₂. Los colorantes que muestran la más alta eficiencia de conversión y estabilidad a largo plazo son los derivados del rutenio (Ru). También se utilizan colorantes naturales extraídos de heena, granadas, cerezas, frambuesas con el fin de reducir costos y producir alternativas ecológicas a los complejos de rutenio convencionales [20].

Electrolito

Los registros de eficiencia superiores al 11% son típicamente alcanzados con electrolitos líquidos [21]; generalmente se utiliza el par redox yoduro/triioduro I⁻/I₃⁻, el cual es el encargado de regenerar al colorante oxidado.

Contraelectrodo

Este es el vidrio FTO cubierto con una película de platino. El Pt tiene la función de acelerar el proceso de regeneración del par redox yoduro-triioduro.

2.2 Principio de funcionamiento de una celda fotovoltaica tipo Grätzel

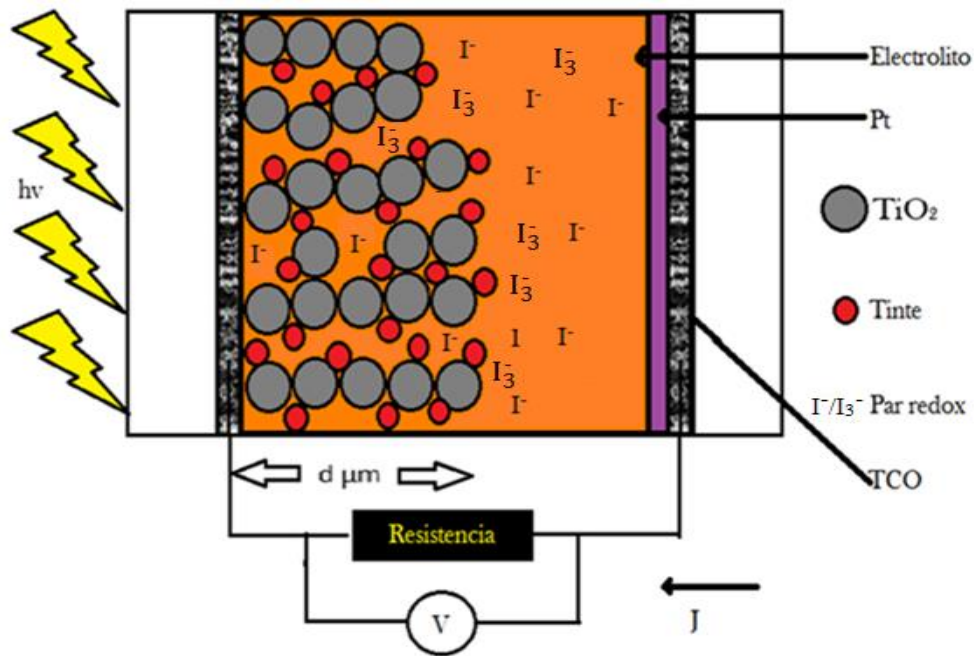


Figura 2.2 Representación esquemática de una celda solar sensibilizada con tinte (DSSC).

El funcionamiento de la celda se muestra en la figura 2.2 y es el siguiente [22]: Por absorción de fotones, las moléculas del colorante se excitan energéticamente transfiriendo electrones en la banda de conducción del electrodo (TiO_2). Los electrones se transportan sobre la película de TiO_2 hasta llegar al colector (vidrio FTO), pasando por un circuito externo hasta generar una fotocorriente, regresando al sistema por medio del contraelectrodo.

El colorante oxidado es reducido a su estado original por un donador de electrones I^- (yoduro), que se encuentra dentro de la solución electrolítica, terminando en un estado oxidado I_3^- (tri-yoduro).

Posteriormente, el I_3^- se mueve a través de la solución electrolítica hasta llegar al contraelectrodo (FTO-Pt), donde es reducido de nuevo al estado I^- por un electrón. Por lo tanto, se genera un proceso en cadena que da origen a la energía eléctrica.

Si la celda es iluminada desde el electrodo (como se muestra en la figura 2.3), la absorción de luz decae con la distancia desde el TCO al TiO_2 y el transporte de electrones ocurre desde donde es generado el electrón hasta la interfase del TiO_2 con el TCO [23].

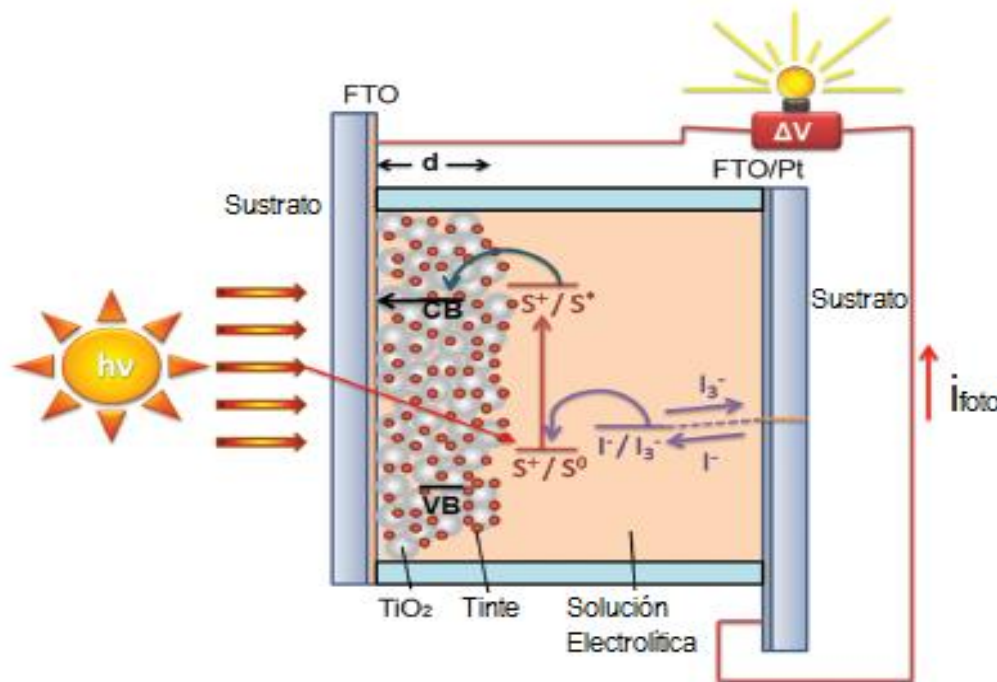


Figura 2.3 Esquema de niveles de energía en celdas solares sensibilizadas con colorante.

La figura 2.3 describe los siguientes pasos: La luz solar pasa a través de las partículas de TiO_2 y el colorante impregnado en éstas absorbe la luz. Cuando una molécula de colorante absorbe un fotón, un electrón pasa a un estado excitado S^* , luego este electrón en estado excitado es transferido a la banda de conducción del TiO_2 . Posteriormente el electrón se difunde desde el TiO_2 hasta el vidrio conductor (FTO). Desde allí, el electrón es transportado mediante un circuito externo hasta llegar al contraelectrodo (FTO/Pt). El colorante oxidado S^+ es reducido a su estado base S^0 por un donador de electrones I^- , que se encuentra dentro de la solución electrolítica, terminando en un estado I_3^- .

A continuación, el I_3^- se mueve a través de la solución electrolítica hasta llegar al contraelectrodo, donde es reducido de nuevo al estado I^- por un electrón. Por lo tanto, la celda solar fotoelectroquímica es regenerativa, esto es, no existe cambio químico mientras fluye una corriente eléctrica. En general, hay dos procesos de pérdida electrónica que tienen lugar en las celdas DSSC [18]: La transferencia de electrones desde el óxido metálico al (a) aceptor de electrones en la solución electrolítica y (b) al colorante oxidado. En las celdas de alta eficiencia, se ha argumentado que el proceso de recombinación con el aceptor de electrones en la solución electrolítica es el proceso de pérdida principal en las celdas DSSCs. Para que una DSSC sea más eficiente, la cinética de los procesos de recombinación antes mencionados debe ser más lenta que la cinética del transporte de electrones en la película de TiO_2 .

2.3 Generación de voltaje y fotocorriente en celdas DSSCs

Cuando la celda se encuentra en la oscuridad, el nivel de Fermi de la película de TiO_2 y la solución electrolítica están nivelados a la energía de Fermi de la solución, resultando un voltaje igual a cero. Cuando la celda es iluminada, la densidad de electrones en la película se incrementa y su nivel de energía de Fermi incrementa, respecto al nivel del par redox, resultando una diferencia de potencial entre el electrodo y el contraelectrodo en condiciones de circuito abierto.

Generación de fotocorriente

La generación de fotocorriente depende de tres procesos: Generación, inyección y colección de electrones.

Proceso de generación electrónica

Es la capacidad del colorante para generar un electrón a partir de un fotón proveniente de alguna fuente de iluminación. Cuando la luz (fotones) proveniente del sol incide sobre la molécula de colorante, los fotones con energía suficiente para llevar electrones del estado basen S^0 al estado excitado S^* son absorbidos provocando la generación de electrones que posteriormente pueden ser inyectados en la banda de conducción del TiO_2 .

Proceso de inyección electrónica

Cuando la luz solar incide sobre la celda solar, un electrón dentro de la molécula de colorante es llevado a un estado excitado S^* que está a un nivel energético más alto que la banda de conducción del TiO_2 (figura 2.3) dando origen a la inyección de electrones desde el nivel excitado S^* hasta la banda de conducción del TiO_2 .

Proceso de colección electrónica

Un electrón después de ser inyectado en la banda de conducción del TiO_2 tiene una trayectoria difusiva hasta el sustrato conductor, donde este es colectado para generar una corriente eléctrica. Sin embargo, durante su trayectoria sobre la nanoestructura, como se mencionó anteriormente, éste electrón puede recombinarse ya sea con un colorante oxidado o con un aceptor en la solución electrolítica I_3^- .

Capítulo 3

Metodología

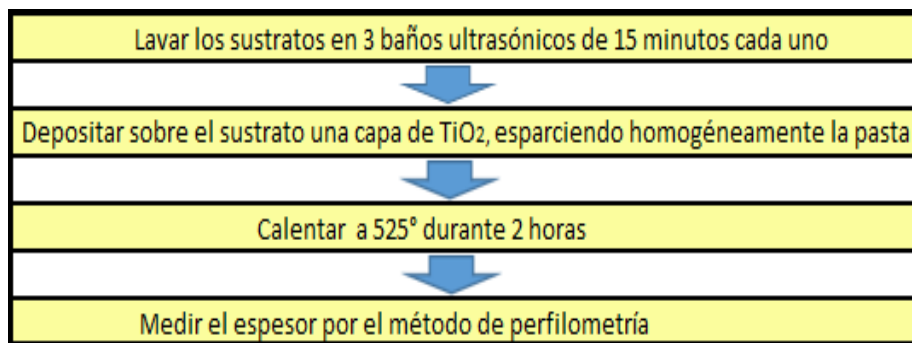
En este capítulo se describe la metodología utilizada para la fabricación y caracterización de celdas tipo Grätzel. Se mencionan las técnicas de caracterización realizadas y los equipos utilizados.

3.1 Fabricación de películas de TiO_2

Preparación de pastas

Para la preparación de pastas a partir de polvos de dióxido de titanio poroso y nanoestructurado se utilizó la siguiente metodología: En un mortero se preparó una mezcla con 200 mg de polvo de dióxido de titanio (comercial Degussa-P25 o los fabricados en el laboratorio de Nanoestructuras del IFUAP), 30 μ l de acetilacetona ($C_5H_8O_2$, sigma aldrich, 99.5wt%) 400 μ l de agua y 1 gota de Tritón X-100 ($C_{14}H_{22}O_6$, sigma aldrich) [24], moliendo todas las sustancias fuertemente por 20 minutos con el fin de homogeneizar la mezcla. Una vez obtenida la pasta, se vertió en un vial con un agitador magnético cerrándose perfectamente para posteriormente mantenerse en agitación constante durante 48 horas con el fin de lograr la dispersión de las partículas evitando su aglomeración. Por otro lado, el material comprado de la empresa Dyesol (18NR-T) ya viene en forma de pasta.

Depósito de TiO_2 poroso



Esquema 3.1 Pasos utilizados para la preparación de electrodos de TiO_2 sensibilizados.

El esquema 3.1 resume los pasos utilizados [1] para la preparación de las películas de TiO_2 poroso. Se cortaron los sustratos, piezas de FTO con dimensiones de 1.5cm x 2cm, con un cortador tipo “Fletcher”. Posteriormente, se limpiaron por medio de tres baños ultrasónicos con duración de 15 minutos cada uno: 1) El primer baño constó de jabón y agua, 2) el segundo de acetona y 3) el tercero de alcohol isopropílico. Entre cada baño ultrasónico los sustratos fueron secados con un flujo de aire. Antes de realizar los depósitos de las películas sobre los sustratos, las pastas, previamente vertidas en los viales, fueron sometidas a un baño ultrasónico con el fin de lograr la dispersión de las partículas y lograr un mejor depósito. Posteriormente, se depositó la pasta de TiO_2 sobre el FTO esparciéndola homogéneamente en la parte conductora del sustrato con ayuda de un rodillo de vidrio y cinta Scotch (Modelo: S-10224, con un espesor aproximado de 50 micras), ésta última utilizada para delimitar el área y el espesor del depósito. Se dejó secar durante 48 horas y se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 525°C durante 2 horas, con pasos de calentamiento y enfriamiento de $1^\circ/\text{minuto}$, para eliminar residuos orgánicos y solventes (Tritón X-100, acetilacetona, agua) y poder así aprovechar las vacancias generadas en el dióxido de titanio para la adsorción del colorante Z907, además para mejorar el contacto eléctrico entre la película de TiO_2 y el FTO mediante la cristalización de la fase anatasa. Una vez obtenida la película de TiO_2 se midió el espesor y la rugosidad por el método de perfilometría, valor que fue utilizado para el cálculo de los coeficientes de absorción.

3.2 Caracterización de películas de TiO_2

Las películas fabricadas fueron caracterizadas por las siguientes técnicas:

Perfilometría

Para determinar el espesor de las películas de TiO_2 se utilizó la técnica de perfilometría utilizando un *Perfilómetro Dektak 150*. En perfilometría, se utiliza una punta fina de tungsteno o diamante que rastrea la superficie de la muestra.

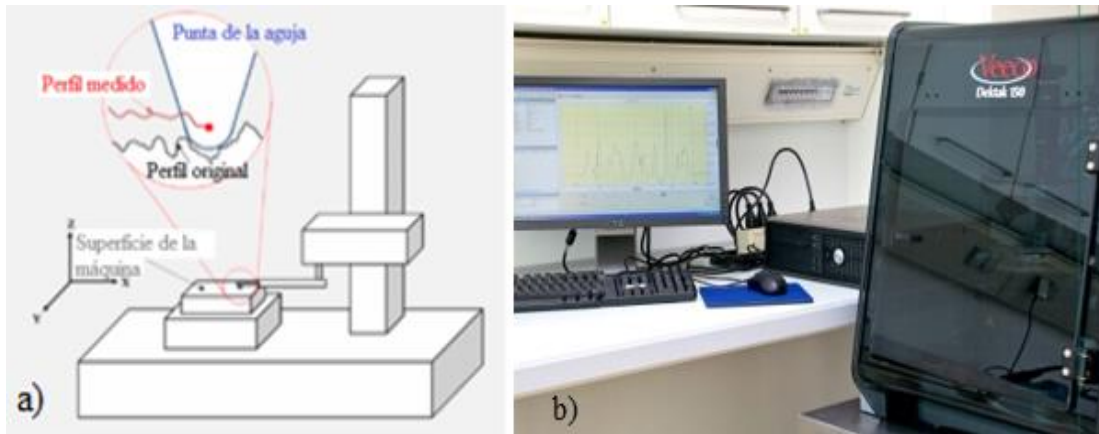


Figura 3.1 a) Esquema del funcionamiento de un perfilómetro y b) fotografía perfilómetro Dektak 150.

En la figura 3.1a se observa que el movimiento vertical de la punta por consecuencia de las irregularidades de la superficie se convierte en una señal eléctrica por medio de un cristal piezoeléctrico adherido a la punta. La variación de la señal eléctrica está directamente relacionada con la altura de la superficie, de esta manera se pueden obtener “perfiles” de la superficie en cuestión y además se puede medir su rugosidad [25].

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para analizar la morfología de las películas de TiO_2 se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo *JSM-6610LV* operando a 20 keV de voltaje de aceleración y 20 μA de corriente.

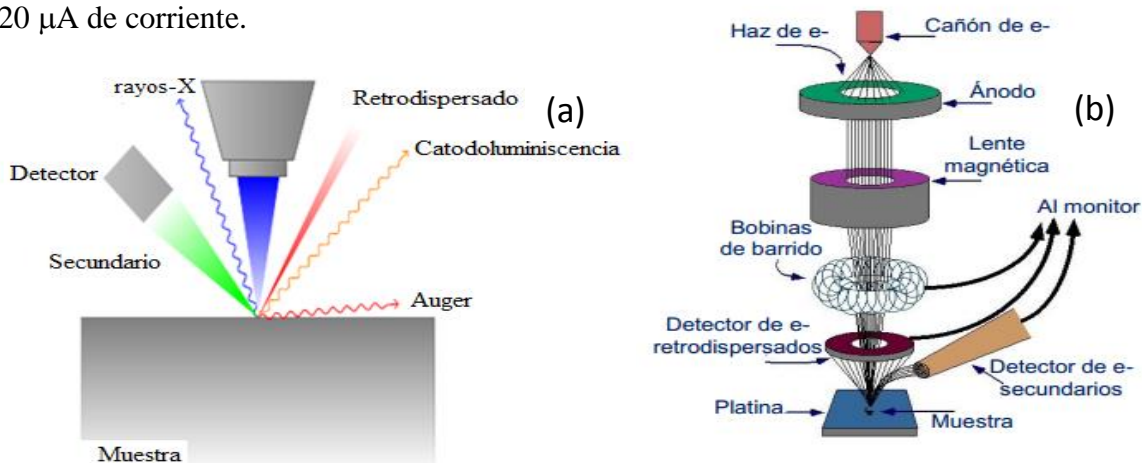


Figura 3.2 (a) Diagrama esquemático del proceso de dispersión de electrones en una muestra sólida; (b) diagrama esquemático de un SEM.

Un equipo SEM (figura 3.2) está constituido por: 1) un cañón de electrones que produce electrones con energías entre 0.5–30kV, 2) ánodo que atrae a los electrones y en consecuencia son acelerados, 3) lentes magnéticos, que crean un campo magnético para converger el haz de electrones sobre la muestra, 4) bobinas de barrido, que permiten mover el haz de electrones sobre toda la superficie de la muestra, y 5) detectores de electrones retrodispersados y secundarios (figura 3.2b). Para mediciones EDS, se utiliza un detector especial para rayos X, aparte de los detectores anteriores. Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por los correspondientes detectores para producir una señal eléctrica, la cual se utiliza para modular la intensidad de un haz de electrones que incide en la pantalla de un tubo de rayos catódicos, de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de la muestra y del haz incidente en la pantalla, se produce la imagen de la muestra [26]. La preparación de las muestras para esta medición no es complicada, ya que solo se requiere que la muestra sea conductora. Para las muestras con conductividad pobre, se deposita una capa de metal (Au, Au-Pd, Pt, etc.) o carbón sobre su superficie.

Difracción de rayos X (DRX)

Para analizar la cristalinidad y fase estructural de las películas, se realizó la medición de espectros de difracción de rayos X en el rango $2\theta = 20-70$ grados, utilizando un difractómetro *Bruker D8-Discover* con emisión $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) [27] operando a 40 keV de voltaje de aceleración y 40 mA de corriente del filamento. Se realizó la técnica del haz rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés *grazing incidence X-ray diffraction*) donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis.

En DRX se hace incidir sobre la muestra un haz colimado de rayos X (ecuación 3.1), con una longitud de onda típicamente 0.7 a 2 Å que se desvía por las fases cristalinas presentes en la muestra de acuerdo a la ley de Bragg [28].

$$\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde d es el espacio entre planos atómicos en la fase cristalina y λ es la longitud de onda de los rayos X. La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo 2θ de difracción y la orientación del espécimen.

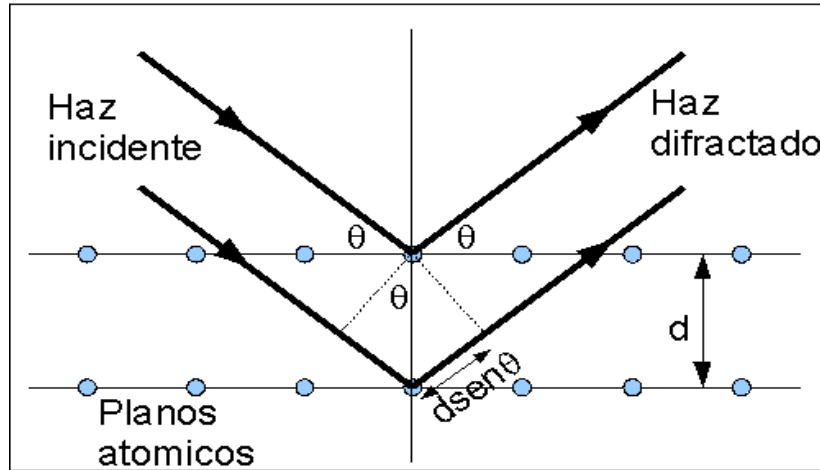


Figura 3.3 Esquema representativo de la ley de Bragg

La difracción de Bragg ocurre cuando radiación, con una longitud de onda comparable con la distancia interatómica, es dispersada especularmente por los átomos de un cristal y produce una interferencia constructiva. Para un cristal sólido, las ondas son dispersadas en los planos atómicos de red separados por una distancia d . Cuando las ondas dispersadas interfieren constructivamente la diferencia entre los caminos recorridos por la onda es un múltiplo entero de la longitud de onda de radiación (figura 3.3). El efecto de la interferencia constructiva o destructiva aumenta debido a las reflexiones múltiples de los planos cristalográficos de la red cristalina.

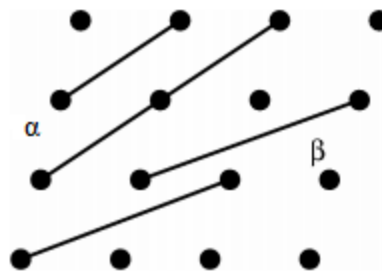


Figura 3.4 Familias de planos en cristales.

Cabe aclarar que un cristal, se encuentra formado por más de una familia de planos que pueden o no ser paralelos entre sí. Por ejemplo, los α y β definidos en la figura 3.4.

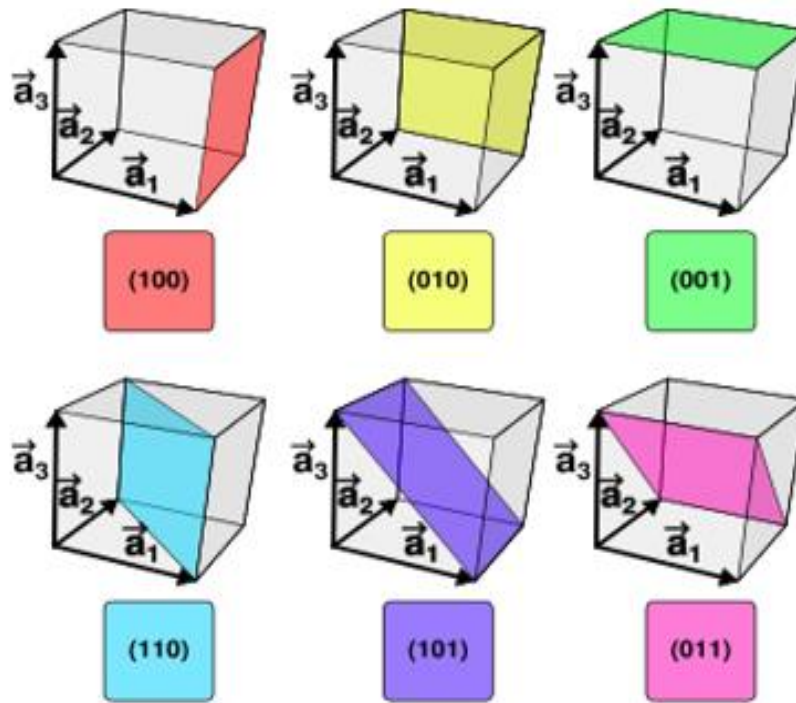


Figura 3.5 Ejemplos de los índices de Miller. Figura adaptada de Wikipedia.

Índices de Miller

Una familia de planos atómicos paralelos queda definida por el vector normal de cada uno de ellos. El más utilizado es el vector (h, k, l) escrito en la base de vectores que forman la celda unitaria de nuestro sistema de ejes coordenados con vectores unitarios \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , y \mathbf{a}_3 , correspondiente a los índices de Miller (figura 3.5) $(h\ k\ l)$ [28].

El tamaño promedio de los granos en la muestra fue evaluado (ecuación 3.2) utilizando la relación de Scherrer [29] y el pico más intenso de anatasa (101):

$$P = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Donde P es el tamaño promedio de los granos, 0.89 es un factor conocido como factor de forma que es 1 para los granos de forma esférica, λ es la longitud de onda de rayos X, θ es ángulo de difracción y β es el ancho medio del pico en mitad de su intensidad.

El patrón de difracción se utiliza para identificar las fases cristalinas del espécimen, así determinar sus propiedades estructurales. La DRX es una técnica no destructiva y no requiere de una preparación elaborada de la muestra, lo que en parte explica el amplio uso del método de DRX en la caracterización de materiales.

Espectrometría Uv-Vis

Para la caracterización óptica de las muestras, se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV-Vis-NIR 3100PC de doble haz, el cual utiliza lámparas de tungsteno y deuterio como fuentes de radiación para la región visible y ultravioleta respectivamente.

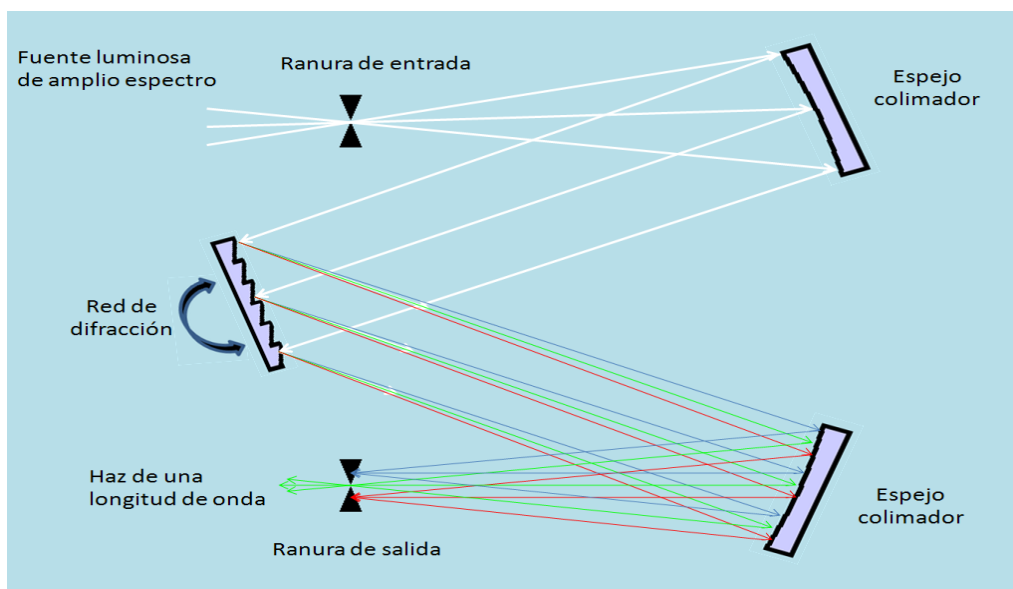


Figura 3.6 Diagrama esquemático de un monocromador utilizado en un espectrómetro UV-Vis.

Se midieron los espectros de absorción de las películas por medio de la técnica de Espectrometría de Absorción Óptica (EAO), la cual, (figura 3.6) consiste en comparar la

diferencia de intensidades a cada longitud de onda entre dos haces, uno de referencia I_0 y el otro que atraviesa la muestra I_i , en un rango de longitudes de onda entre 200 y 800 nm. Con esta información, junto con el espesor de la película (obtenida por perfilometría) y la ecuación *Lambert-Beer* (ecuación 3.3). Puede calcularse la absorbancia A para cada longitud de onda [30].

$$A = \log_{(10)} \frac{I_i}{I_0} \quad (3.3)$$

Esta ecuación determina la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda, es decir, la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra.

Un semiconductor puede ser intrínseco o extrínseco (dopado con alguna impureza) y sus propiedades eléctricas y ópticas dependen de su pureza, naturaleza y concentración. Por lo tanto, su interacción con un haz de luz (radiación electromagnética) puede producir varios fenómenos como: absorción, reflexión y transmisión. Dependiendo de la cristalinidad, naturaleza y concentración de las impurezas en un semiconductor sólido, el fenómeno de absorción también puede tener diferentes naturalezas [31]:

- ♣ *Absorción intrínseca*: transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. En esta categoría hay que incluir también la absorción por estados ligados electrón hueco (excitón).
- ♣ *Absorción extrínseca*: transiciones entre los niveles internos de las impurezas y defectos entre ellos y las bandas.
- ♣ *Absorción por portadores libres, o por excitaciones colectivas de estas (transiciones inter-banda)*.
- ♣ *Absorción de vibraciones de la red (absorción fonónica)*.

Cuando incide luz monocromática de longitud de onda λ la intensidad I_0 sobre una muestra de espesor l transmite una intensidad I_l . Por lo tanto, el coeficiente de transmisión óptica se define como $T = I_l/I_0$. La absorbancia óptica y transmitancia (ecuación 3.4) son útiles para calcular la banda prohibida mediante el coeficiente de absorción, el cual se define como el cociente entre la energía absorbida y la energía incidente entre una superficie y está relacionado con el coeficiente de transmisión óptica de la siguiente forma [30]:

$$\alpha = \frac{2.303 \log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{l} \quad (3.4)$$

O en términos de la densidad óptica (DO) como [31]:

$$\alpha = \frac{2.303 D.O.}{l} \quad (3.5)$$

Donde la densidad óptica (ecuación 3.5) es $D.O. = \log \frac{I_0}{I}$

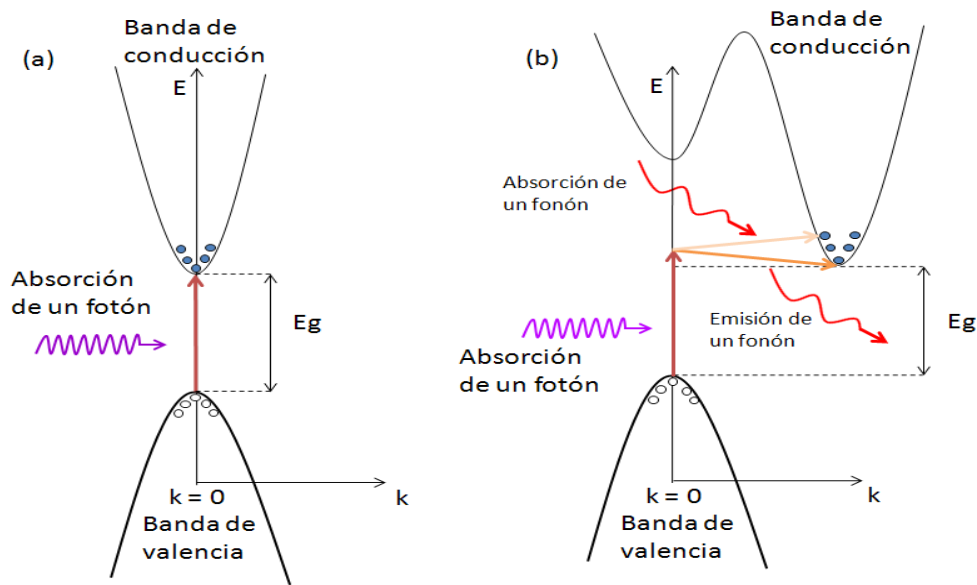


Figura 3.7 Diagrama esquemático de transiciones electrónicas en semiconductores: (a) transición directa, (b) transición indirecta.

La absorción de radiación ocurre por las transiciones de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción, dándose dos tipos [32]:

- ♣ *Transición directa:* La condición necesaria para que una transición sea directa (banda a banda) es que durante el proceso de excitación no debe haber cambios en el momento del electrón (k) (figura 3.7a). Para transiciones directas (ecuación 3.6), la energía de la banda prohibida se relaciona con la energía del fotón por:

$$\alpha \propto \frac{(hv - E_g)^{1/2}}{hv}$$

(3.6)

Donde α es el coeficiente de absorción, y hv es la energía del fotón incidente.

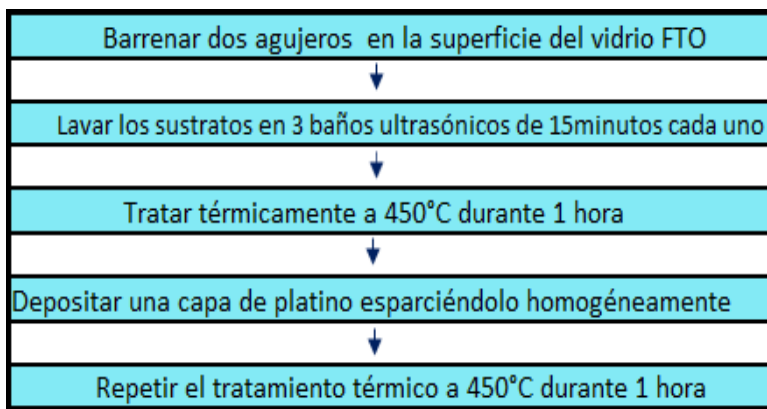
- ♣ *Transición indirecta:* La condición necesaria para que una transición sea indirecta (ecuación 3.7) es que durante el proceso de excitación debe haber cambios en el valor de (k) (figura 3.7b). En este caso, la energía de la banda prohibida se relaciona con la energía del fotón por:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (3.7)$$

3.3 Fabricación de celdas tipo Grätzel

Preparación del contraelectrodo (Pt)

El contraelectrodo está formado por un vidrio FTO con un recubrimiento de platino (Pt). La preparación de los contraelectrodos consta de los pasos [22] mostrados en el esquema 3.2:



Esquema 3.2 Pasos utilizados para la preparación de los contraelectrodos.

Se barrenaron dos agujeros sobre los sustratos de vidrio FTO de 2.0 cm x 1.5 cm con una broca de 1/32'' de diámetro (con ayuda un taladro Dremel-3000). Posteriormente se realizaron tres baños ultrasónicos de 15 minutos cada uno: 1) el primer baño constó de agua con jabón, 2) el segundo de acetona y 3) el tercero de alcohol isopropílico. Entre cada baño ultrasónico los sustratos fueron secados con un flujo de aire. Se sometieron a tratamiento térmico de 450°C durante 1 hora con el fin de limpiar al sustrato, eliminando cualquier residuo orgánico.

Una vez disminuida su temperatura hasta la temperatura ambiente, se depositaron dos gotas de una solución de ácido cloroplátinico (H_2PtCl_6 , sigma aldrich, 8wt%) 5mM en 10mL de *2-propanol* ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, sigma aldrich, 99.84wt%) esparciéndolas homogéneamente y dejando secar a temperatura ambiente. Finalmente se repitió el tratamiento térmico a 450°C durante una hora para mejorar la adhesión de platino con el TCO y eliminar cualquier residuo orgánico.

Preparación del electrolito

El electrolito se preparó a partir de 0.6M de *1-butyl-3 methylimidazolium yodo* ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{IN}_2$, sigma aldrich, 99wt%) y 0.3M *yodo* (I_2 , sigma aldrich, 99.99wt%) en 50mL de *acetonitrilo* (CH_3CN , sigma aldrich, 99.9wt%)/*valeronitrilo* ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, sigma aldrich, 99.5wt%) con una relación de 85:15 (v/v). La misma solución fue utilizada para todas las celdas reportadas en esta tesis.

Sensibilización de la película de TiO_2

Se preparó una solución de colorante a partir de 0.3mM *Z907* (*cis-bis* (*isothiocyanato*)(*2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato*) (*4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl*) *ruthenium* (*II*) en 10mL de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, sigma aldrich, 99.5wt%). Una vez preparado se cubrió con papel aluminio para evitar la degradación del mismo. La misma solución fue utilizada para todas las celdas reportadas en esta tesis. Las películas de TiO_2 se sometieron a un tratamiento térmico de 120°C durante 24 horas para eliminar cualquier residuo de agua. Posteriormente, se disminuyó la temperatura del tratamiento térmico hasta 80°C para ser sumergidas en la solución de colorante durante 16.5 horas, sensibilizando así las películas en el rango visible del espectro solar. Los electrodos sensibilizados, se lavaron en etanol para eliminar el exceso de colorante que no fue adsorbido en la superficie de las películas (TiO_2). Finalmente fueron secados con aire para eliminar el etanol.

Armado de Celdas

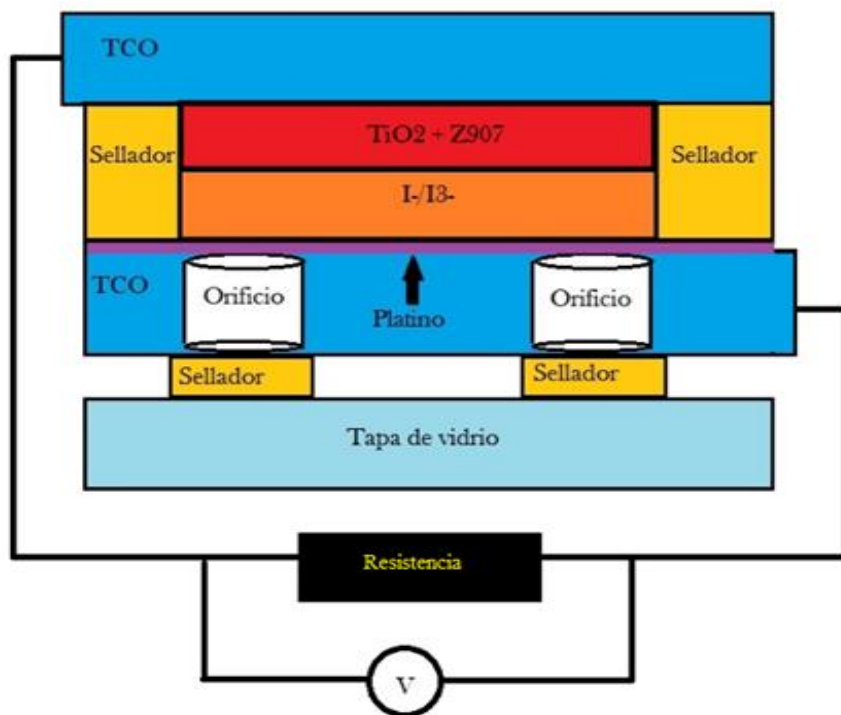


Figura 3.8 Esquema utilizado para el armado de celdas DSSC.

Los electrodos fueron unidos en una configuración de emparedado, como se muestra en la figura 3.8, mediante cuatro tiras de sellador polimérico de un espesor de 50 micras (marca surlyn). Se aplicó una temperatura de 120°C durante 10 segundos para sellar las uniones de las tiras. Después, con ayuda de pinzas, se presionó la celda y se mantuvo a 120°C en la parrilla eléctrica durante 1 minuto, rotándola 180°C cada 30 segundos hasta lograr la fundición del polímero. Las celdas fueron llenadas con una solución electrolítica a través de uno de los dos agujeros creados en el contraelectrodo. Se dejó enfriar la celda durante 5 minutos antes de ser llenada para evitar la evaporación del electrolito. Se limpió cualquier residuo del electrolito que se encontró en la superficie del sustrato para finalmente sellar los orificios con el sellador polimérico y una tapa de vidrio, aplicando una temperatura 120°C durante unos segundos en la superficie de la tapa de vidrio.

3.4 Caracterización Fotovoltaica realizada a las celdas

Curvas Corriente – Voltaje (I-V)

La medición de las curvas corriente-voltaje se obtuvo empleando *un sistema de caracterización de semiconductores Keithley modelo 4200* y una lámpara de halógeno calibrada para dar una intensidad de radiación aproximada de $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ (P_{in}), equivalente a 1 Sol unidad definida como la intensidad máxima del Sol fuera de la atmosfera.

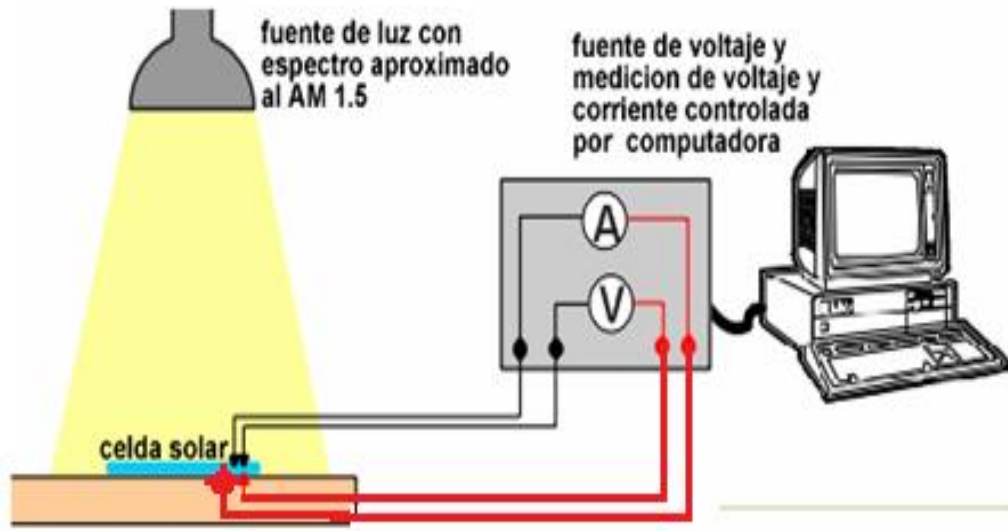


Figura 3.9 Diagrama esquemático del sistema de medición de corriente en función del voltaje (I vs. V).

La medición se realiza aplicando una diferencia de potencial (voltaje) entre los electrodos de la DSSC y al mismo tiempo midiendo la corriente de respuesta (definida como positiva) bajo iluminación, tal como se muestra en la figura 3.9, generando una curva I-V (Corriente-Voltaje) como se muestra en la figura 3.10.

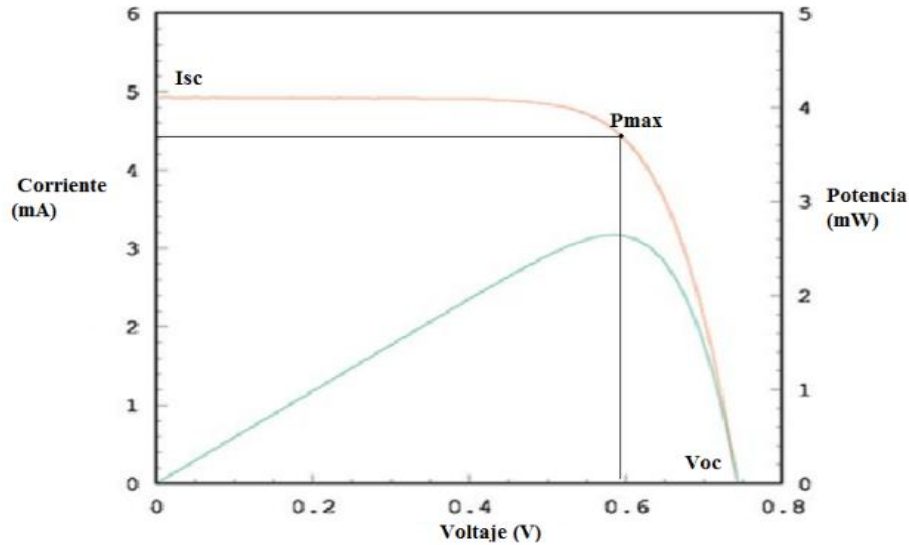


Figura 3.10 Ejemplo de una curva característica de corriente-voltaje de una celda solar. Figura adaptada de la referencia [10].

Con base en esta figura se puede definir [33]: 1) la corriente de corto circuito (I_{sc}), la cual se obtiene cuando la celda está en condiciones de corto circuito o no tiene carga aplicada ($V=0$). 2) el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el cual se obtiene cuando en las celdas no fluye corriente eléctrica ($I=0$). La potencia de la DSSC se calcula multiplicando la corriente por el voltaje aplicado. A partir de la curva I-V se puede estudiar el comportamiento fotovoltaico de las celdas solares, a través de los siguientes parámetros:

- (i) Punto de máxima potencia (P_{max}), el cual está determinado por el punto donde el producto de la corriente y del voltaje es un máximo.
- (ii) Factor de llenado (FF), el cual indica que tan cuadrada es la curva I-V y se calcula por medio del cociente entre la máxima potencia y el producto de la corriente de corto circuito (I_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}): $FF = P_{max} / (I_{sc} * V_{oc})$. Por lo general tiene valores menores a la unidad.
- (iii) Eficiencia (η), es el parámetro más importante de una celda, el cual está definido como $\eta = (P_{max} / P_{in}) * (100\%)$ [25], donde P_{in} es la potencia de la iluminación incidente. A fin de mejorar la eficiencia, es necesario maximizar los 3 parámetros fotovoltaicos, tal como V_{oc} , I_{sc} y FF.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1 Estimación del espesor de las películas

Se analizó el espesor de la película de TiO_2 a través de la técnica de perfilometría (figura 8). Los perfiles de las películas se obtuvieron utilizando una punta de diamante de $12.5 \mu\text{m}$ y aplicando una fuerza de 2.0 mg [34]. Para medir el espesor de las películas se realizó un rayado en escalón a lo largo de la película, para que la punta de diamante del perfilómetro pudiera rastrear zonas con y sin el depósito de película. Se escaneó una longitud alrededor de 2 mm de la superficie de la película para estimar su espesor y la rugosidad superficial. Las mediciones de rugosidad (R_a) y espesor (t) se realizaron en tres zonas diferentes de cada película calculando el promedio expuesto posteriormente para cada caso.

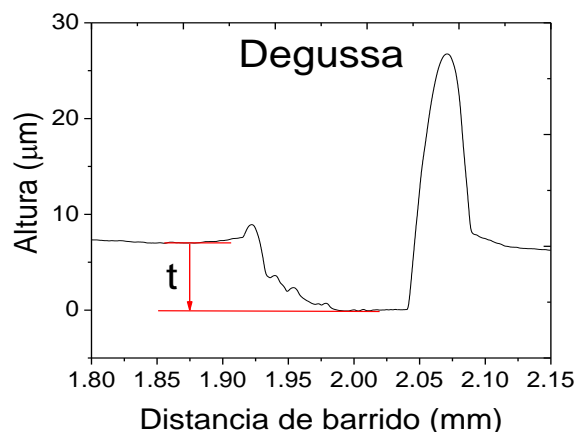


Figura 4.1 Perfil representativo de una película de TiO_2 depositada utilizando la pasta Degussa P-25.

En la figura 4.1, se observa un perfil representativo de 0.35 mm en el que se distingue un escalón en la parte central. A la izquierda, se bosquejaron líneas rojas para determinar el espesor de la película. La línea inferior indica el nivel del sustrato y la línea superior el nivel de la película, que para este caso el espesor promedio es de $t = 6.1 \mu\text{m}$ y una rugosidad

promedio de $R_a = 97\text{nm}$. Por otro lado, el aumento posterior al escalón es bastante alto debido a la acumulación del material durante el corte de la película.

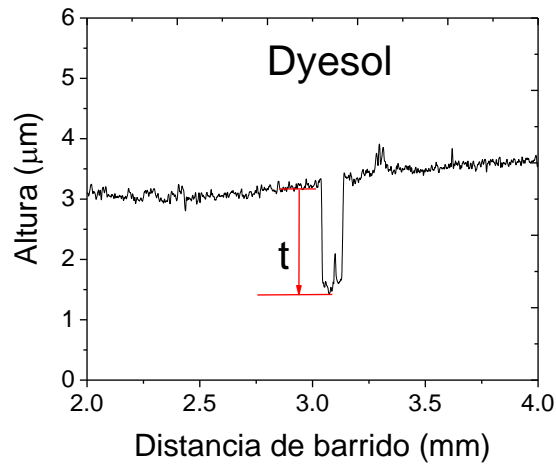


Figura 4.2 Perfil representativo de una película de TiO_2 fabricada de la pasta Dyesol.

La figura 4.2 muestra un perfil representativo de la película fabricada con la pasta Dyesol. El espesor promedio de esta película fue estimado en $t = 3.6\mu\text{m}$ y la rugosidad promedio de la superficie de $R_a = 17\text{nm}$. Como se puede ver, la rugosidad de la superficie de la muestra fabricada con la pasta Dyesol es mucho menor que la muestra fabricada con la pasta Degussa P-25.

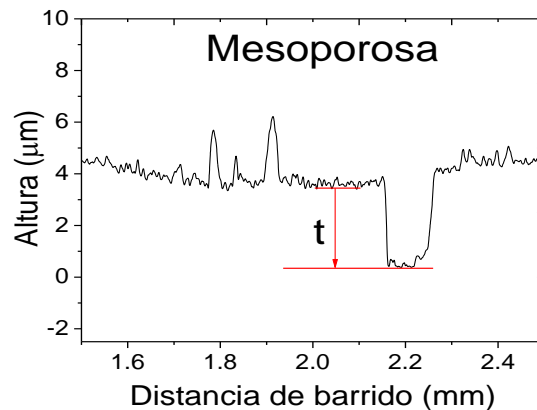


Figura 4.3 Perfil representativo de la película TiO_2 fabricada con la pasta preparada de las nanoestructuras mesoporosas del IFUAP.

En la figura 4.3 se presenta un perfil representativo de la película TiO_2 preparada con la pasta de las nanoestructuras fabricadas en el IFUAP. El espesor promedio de esta película fue estimado de $t=4.6 \mu\text{m}$ y la rugosidad promedio $R_a= 127\text{nm}$. Se puede notar que la rugosidad superficial de esta muestra es aún mayor que la película fabricada con la pasta Degussa P-25. Como fue mencionado anteriormente (*Capítulo 3*), esta película fue fabricada con TiO_2 mesoporoso. La presencia de alta porosidad en las películas genera una alta rugosidad en la superficie.

4.2 Análisis morfológico de las películas

Para estudiar la morfología de las películas fabricadas y tener una idea del tamaño de las partículas que la conforman, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) operando en 20kV y 100 μA de corriente de filamento. En la figura 4.4 se muestran las micrografías típicas de las películas depositadas con diferentes pastas.

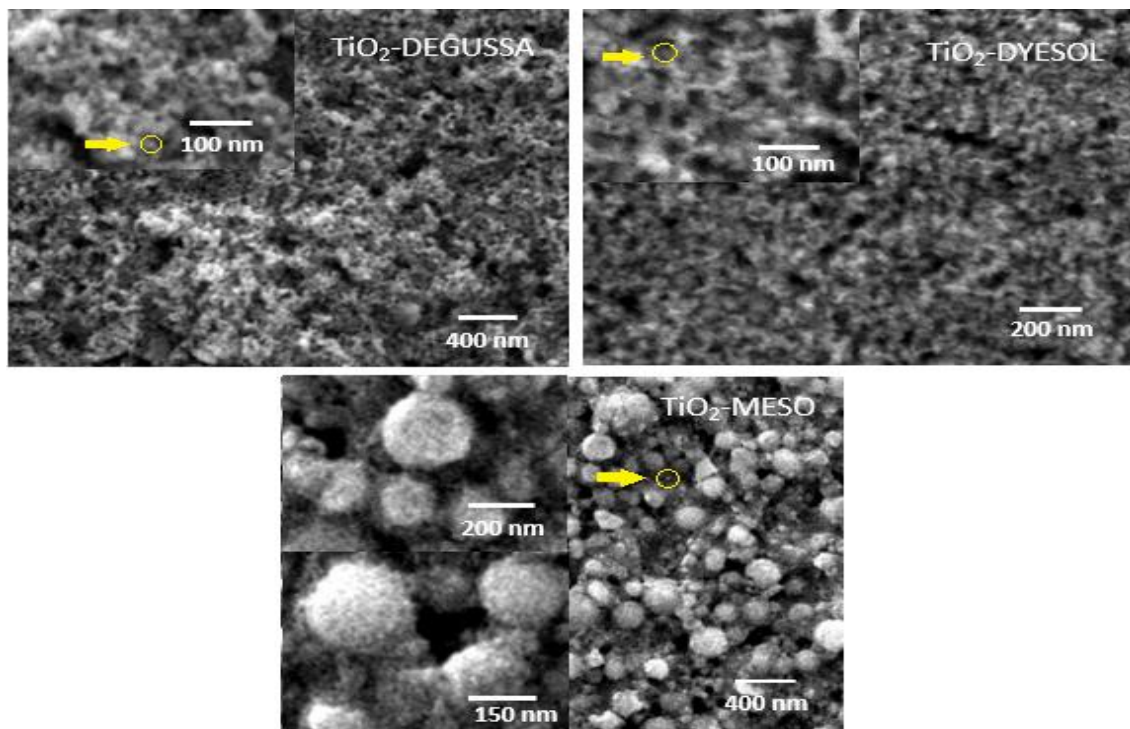


Figura 4.4 Micrografías típicas de SEM de las películas de TiO_2 depositadas con diferentes pastas, a) pasta comercial Degussa P-25, b) pasta Dyesol y c) pasta mesoporosa fabricada en el laboratorio de nanoestructuras (IFUAP). Los insertos son las partes amplificadas de las micrografías correspondientes.

En la imagen 4.4a, se muestra la película fabricada con pasta Degussa P-25, donde se aprecia la presencia de pequeñas partículas de tamaños nanométricos, con dimensiones de 46.35nm, valor promedio obtenido del análisis de las micrografías. Además, se distinguen aglomerados con morfología esférica donde, también se puede observar que existe una mejor distribución de poros con morfología controlada. En la micrografía 4.4b, se muestra la película fabricada con la pasta Dyesol, en la cual se observa una distribución de aglomerados de nanopartículas con morfología esférica. Además, en la misma micrografía se puede observar la formación de poros distribuidos de manera no homogénea. Las partículas en la película poseen dimensiones aproximadas a 16.06nm. En la imagen 4.4c, la película fabricada con la pasta Mesoporosa, muestra la formación de partículas esféricas con un tamaño promedio de 10.69nm. También se observan aglomerados con dimensiones de 100 a 150nm aproximadamente; debido a que estos cúmulos se formaron de partículas pequeñas, tienen una alta porosidad, donde además poseen una distribución de partículas no homogéneas.

4.3 Análisis estructural de las películas de TiO₂

Las películas fabricadas y tratadas térmicamente también fueron caracterizadas por la técnica de difracción de rayos X. Esta caracterización se realizó en un equipo *Bruker D8-Discover 3* que cuenta con fuente de $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda característica de $\lambda=0.15406$ nm. Las condiciones de operación fueron las siguientes: velocidad de barrido de $5^\circ/\text{min.}$, pasos de incrementos de 0.22° , voltaje de operación de 35kV y una corriente de filamento de 25 mA [35]. El intervalo de ángulo seleccionado fue de $2\theta = 20^\circ$ a 70° , rango donde aparecen la mayoría de los picos característicos de la fase anatasa y rutilo.

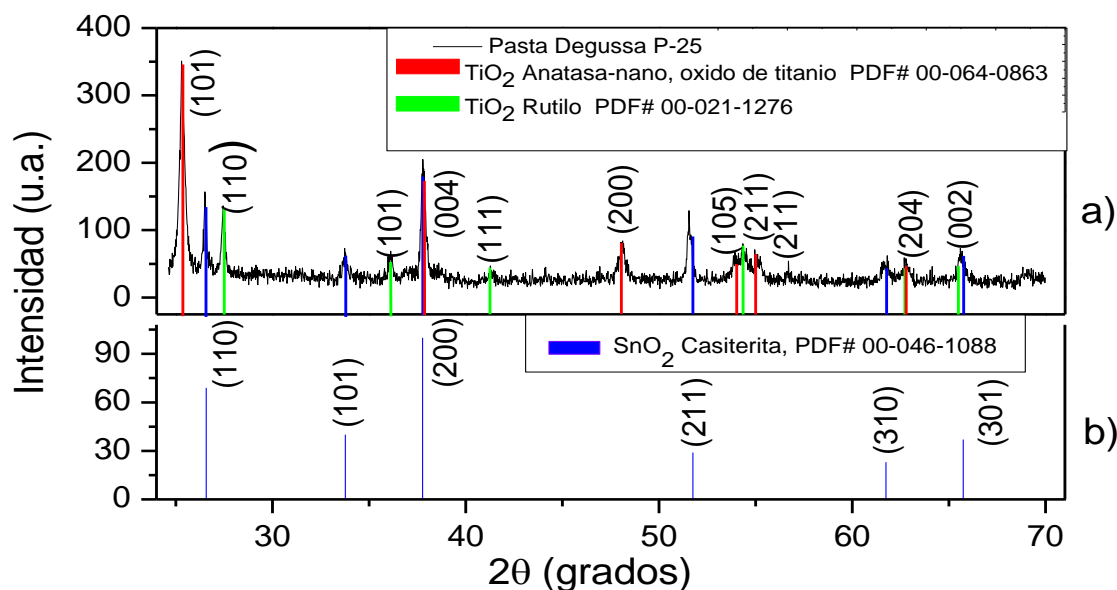


Figura 4.5 Patrón de difracción de rayos X de TiO₂; a) película fabricada de la pasta Degussa P-25 con sus índices de Miller, b) planos cristalinos de la fase casiterita del óxido de estaño (SnO₂) utilizado como sustrato.

La figura 4.5a muestra el patrón de difracción de la película fabricada por utilización de la pasta Degussa P-25. El difractograma revela picos intensos principales de las fases anatasa y rutilo de TiO₂ en ángulos de 25.3°, y 37.8° respectivamente (JCPDS # 064-0863 y 021-1276). Además, aparecen picos de difracción correspondientes al sustrato FTO (Figura 4.5b) en fase casiterita. La aparición de los picos intensos bien definidos en posición demuestra que la película tiene alta cristalinidad, aunque tiene ambas fases rutilo y anatasa. El tamaño promedio de los granos en la muestra estimado por utilización del pico (101) de la fase anatasa fue de 40.1 nm.

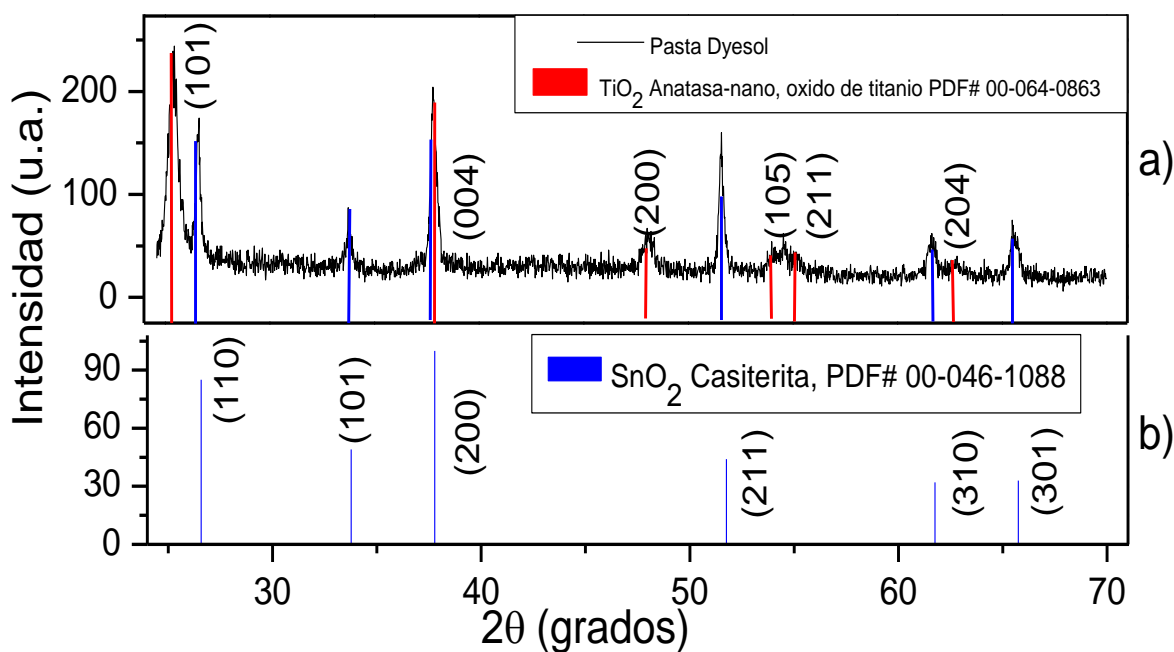


Figura 4.6 Patrón de difracción de rayos X de TiO_2 ; a) película fabricada de la pasta Dyesol con sus índices de Miller, b) planos cristalinos de la fase casiterita del óxido de estaño (SnO_2) utilizado como sustrato.

El espectro de difracción de la película fabricada con la pasta comercial Dyesol (figura 4.6) reveló varios picos de difracción intensos mostrando alta cristalinidad de la muestra. Cuando la mayoría de los picos corresponden a la fase cristalina anatasa (PDF# 064-0863) algunos otros picos corresponden a la fase rutilo (PDF# 021-1276) (figura 4.6a). Los picos provenientes del sustrato FTO (en fase casiterita) fueron indicados en color azul (figura 4.6b)

El tamaño promedio de los granos en la muestra fue estimado de 22.6 nm

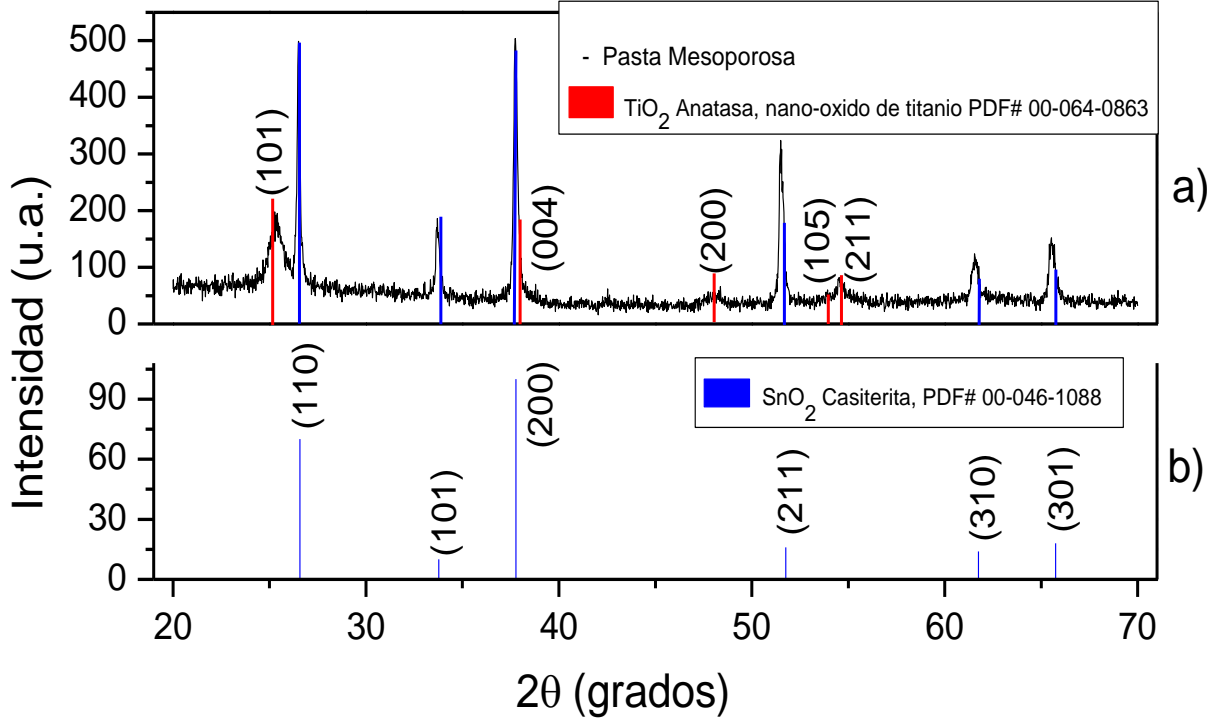


Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos X de TiO₂; a) película fabricada de la pasta de las nanoestructuras del IFUAP con sus índices de Miller, b) planos cristalinos de la fase casiterita del óxido de estaño (SnO₂) utilizado como sustrato.

La figura 4.7 muestra el difractograma para la película fabricada con la pasta preparada con las nanoestructuras del laboratorio del IFUAP. Como se puede observar, esta muestra reveló varios picos de difracción con buena intensidad mostrando su buena cristalinidad. Todos los picos corresponden al TiO₂ en fase anatasa (PDF# 064-0863) (figura 4.7a), además de aparecer picos principales correspondientes al sustrato FTO (figura 4.7b). El tamaño promedio de los granos estimado por la relación de Scherrer para esta muestra es de 15.2 nm.

4.4 Caracterización óptica de las películas por espectroscopía UV-Vis

Para estudiar las propiedades ópticas de las películas de TiO₂ utilizadas para la fabricación de las celdas (tratadas térmicamente), se realizaron mediciones de espectros de absorción UV-Vis a temperatura ambiente en el rango de longitud 200 a 800 nm. En esta región del espectro electromagnético el TiO₂ presenta su transición fundamental (banda a banda) y por lo tanto permite estimar el valor de E_g (Energía de banda prohibida) del semiconductor, el cual, sirve para mejorar el proceso de inyección del estado excitado del colorante hasta la banda de conducción del TiO₂. Además, a partir de los valores obtenidos de absorción, se determinó la energía del fotón ($h\nu$) y el coeficiente de absorción óptica (α) de las películas, utilizando sus espesores estimados por la técnica perfilometría expuestos anteriormente.

Considerando que el TiO₂ es un semiconductor de transición directa, se utilizó la ecuación 3.6 (capítulo 3) [37]:

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

Donde A es un contante, α es el coeficiente de absorción en cm⁻¹, $h\nu$ es la energía de radiación, y E_g es la energía de la banda prohibida del material. Para estimar los valores de coeficiente de absorción desde los valores experimentales de densidad óptica (D.O.) [38], se utilizó la ecuación 3.5 (capítulo 3):

$$\alpha = \frac{2.303 \text{ D.O.}}{l}$$

Donde t es el espesor de la muestra en cm.

Una vez obtenidos los valores, se realizaron las gráficas correspondientes de ($h\nu$) vs ($\alpha h\nu$)² (Figuras 4.8-4.10). Por medio del ajuste lineal de los valores de ($\alpha h\nu$)² y su intersección con el eje X ($h\nu$) en y=0, se calculó la energía de banda prohibida (ancho de banda) para cada uno de las muestras mostradas en las figuras 4.8-4.10.

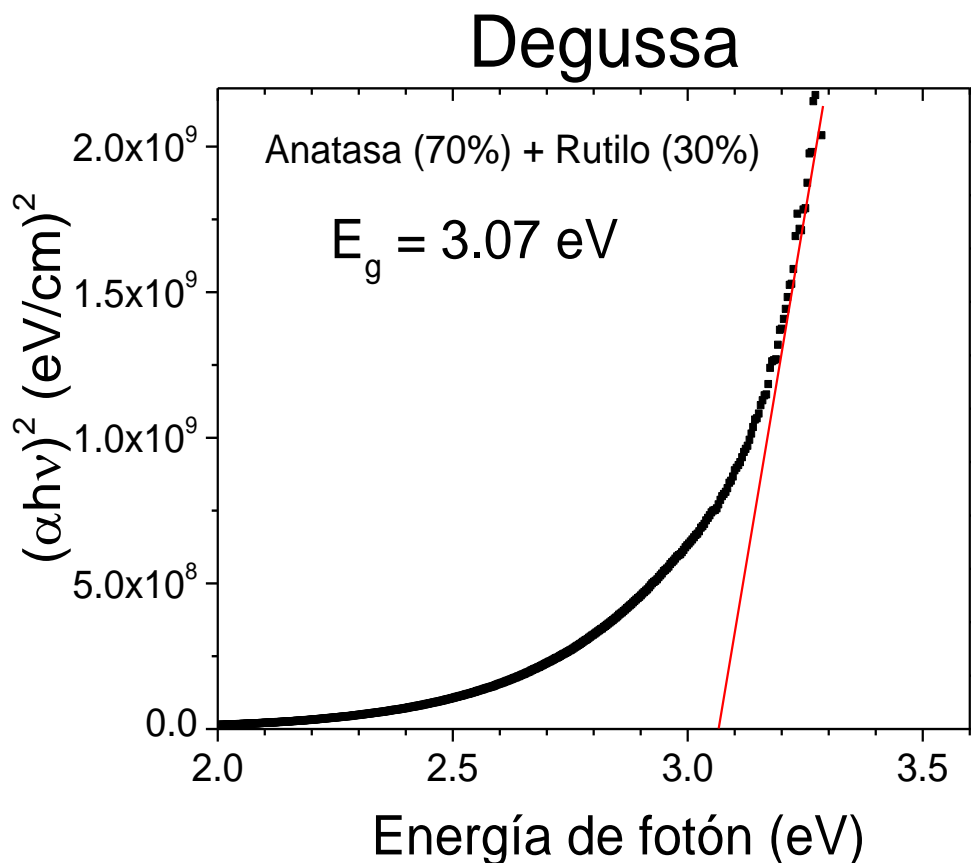


Figura 4.8 Curva de $(\alpha h\nu)$ vs $(\alpha h\nu)^2$ para la película fabricada con la pasta Degussa P-25 y ajuste lineal (en color rojo) para determinar el ancho de banda prohibida.

En la figura 4.8 se presenta la curva $(\alpha h\nu)$ vs $(\alpha h\nu)^2$ para la película fabricada con la pasta comercial Degussa P-25. Se puede observar que la energía de banda prohibida de la película de TiO_2 es de 3.07 eV, donde ésta energía es de 3.20 eV para la fase anatasa. Esta disminución se debe a la fase mixta de la pasta. Como fue presentado en la sección anterior, la muestra Degussa P-25 contiene 70% anatasa y 30% en fase rutilo, que tiene un ancho de banda prohibida de 3.0 eV.

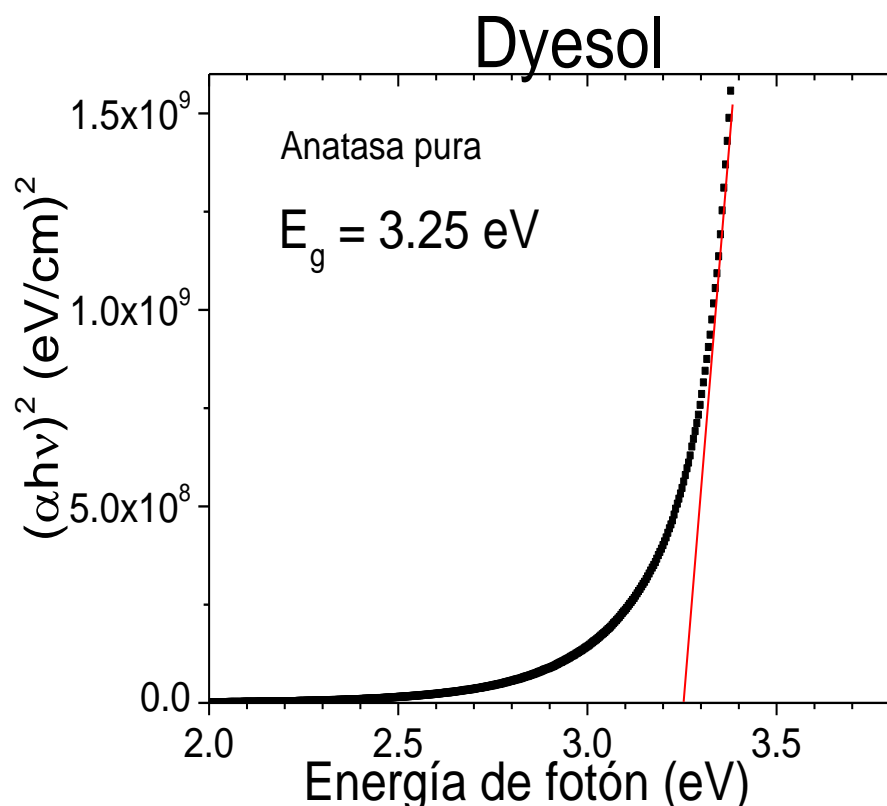


Figura 4.9 Curva de (αhv) vs $(\alpha hv)^2$ para la película fabricada de la pasta Dyesol y ajuste lineal (en color rojo) para determinar su ancho de banda prohibida.

En la figura 4.9 se observa que la película fabricada con la pasta Dyesol tiene un ancho de banda alrededor de 3.25 eV, que es muy cercana al ancho de banda de TiO_2 en fase anatasa. Esa diferencia de 0.5eV se generó por la dispersión de las partículas presentes en la pasta. Como la muestra anterior, esta muestra presenta una fuerte absorción en el rango UV-Vis, debido al coeficiente de absorción de la película ya que la anatasa posee mayor área superficial. Esta muestra no contiene la fase Rutilo. Por tal motivo, el ancho de banda estimado no tiene contribución de esta fase.

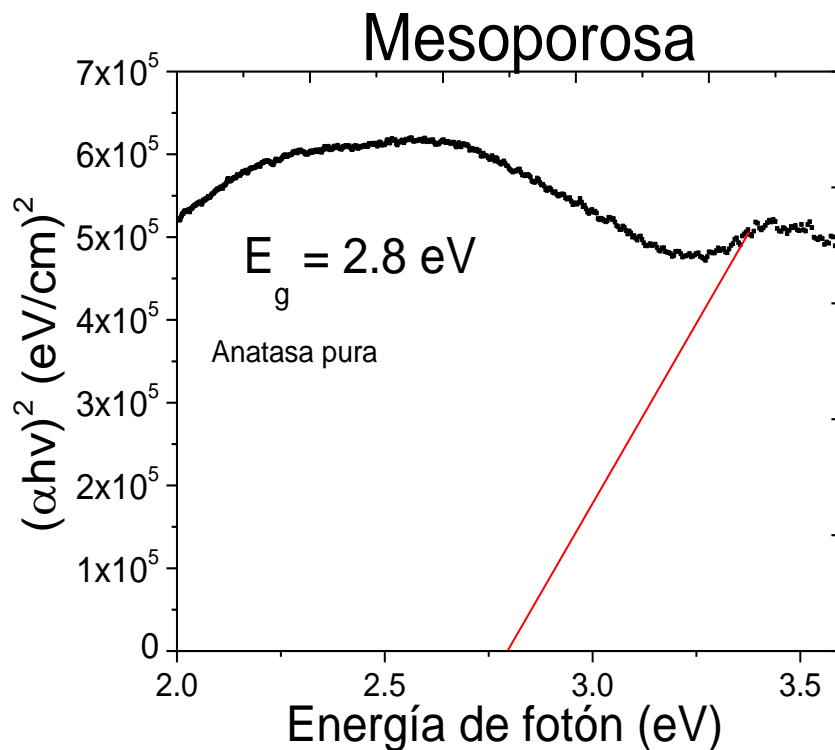


Figura 4.10 Curva de (αhv) vs $(\alpha hv)^2$ para la película fabricada con la pasta mesoporosa y ajuste lineal (en color rojo) para determinar el ancho de banda prohibida.

En la figura 4.10 se puede observar que la película fabricada con esta pasta tiene un ancho de banda de 2.8 eV, el cual es menor a las dos películas anteriores. Es importante tener en cuenta que el margen de error para éste análisis es muy grande. Además, el coeficiente de absorción de esta muestra es menor al de las anteriores debido a las características mesoporosas y de alta rugosidad de la película mesoporosa. Esta muestra no contiene la fase Rutilo como se mostró en la sección anterior. En consecuencia, el ancho de banda estimado no tiene contribución de esta fase.

4.5 Caracterización Fotovoltaica

Como la celda fotovoltaica trabaja cuando la radiación solar incide sobre ella, dicha radiación tiene un efecto directo sobre algunas propiedades eléctricas de la celda. A partir de la curva de corriente contra voltaje I vs. V , varios son los parámetros para caracterizar a una celda solar, como son: la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje a circuito abierto V_{oc} , el factor de llenado FF y la eficiencia Ef . A menos que se indique lo contrario, para cada material (Degussa, Dyesol, Mesoporosa) se fabricaron dos grupos independientes de celdas, cada uno de seis dispositivos, escogiéndose el grupo con el promedio más alto en la eficiencia. Una vez seleccionado el grupo, se descartaron las eficiencias más altas y más bajas (marcadas en color rojo en las tablas de datos para cada material), con el fin de realizar una mejor estadística. Adicionalmente al grupo escogido de cada material, se le realizó un seguimiento del comportamiento fotovoltaico durante un período temporal de 20 días, para comparar la evolución en la estabilidad entre diferentes materiales. El área activa para cada dispositivo fue 0.25cm^2 aproximadamente, dato que es utilizado para calcular la densidad de corriente.

Comportamiento Fotovoltaico de las celdas solares fabricadas con la pasta Degussa

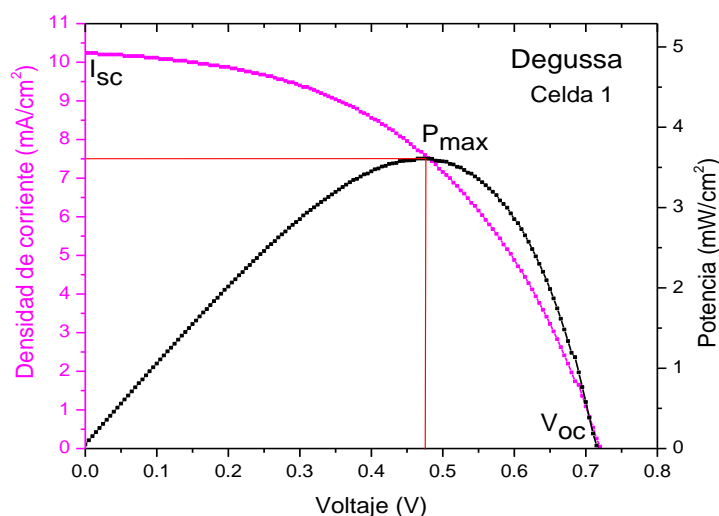


Figura 4.11 Curva representativa de corriente contra voltaje de la pasta Degussa P-25.

Las curvas de corriente-voltaje para las celdas fabricadas con el TiO₂ comercial Degussa fueron medidas empleando un *sistema de caracterización de semiconductores* siguiendo la metodología establecida en el capítulo anterior. La Figura 4.11 muestra una curva *I-V* representativa para las celdas fabricadas con el TiO₂ comercial Degussa, medida bajo una de intensidad de radiación de 0.1W/cm². A partir de las curvas *I-V* se determinó la densidad de corriente de corto circuito (I_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el valor de máxima potencia, el factor de llenado *FF* y finalmente la eficiencia *Ef.* del dispositivo.

Tabla 4.1 Resumen del comportamiento fotovoltaico (medidos el día de su fabricación) para DSSCs fabricadas con la pasta Degussa.

Celda	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Ef. (%)
1	10.2	0.72	0.49	3.61
2	10.3	0.72	0.49	3.61
3	14.4	0.73	0.49	5.06 X
4	6.96	0.67	0.45	2.10 X
5	12.2	0.72	0.38	3.30
6	11.0	0.73	0.45	3.55
Promedio	10.9	0.72	0.45	3.51

La Tabla 4.1 muestra un resumen de las mediciones de las curvas *I-V* para un grupo de 6 celdas fabricadas con la pasta Degussa. Se observaron los siguientes valores promedio: I_{sc} =10.9 mA cm⁻², V_{oc} =0.72 V, FF =0.45 y $Ef.$ =3.51%. Donde las celdas 3 y 4, con eficiencias máxima de 5.06% y mínima de 2.10% respectivamente, no fueron tomadas en cuenta para el cálculo del promedio con el fin de lograr una mejor estadística.

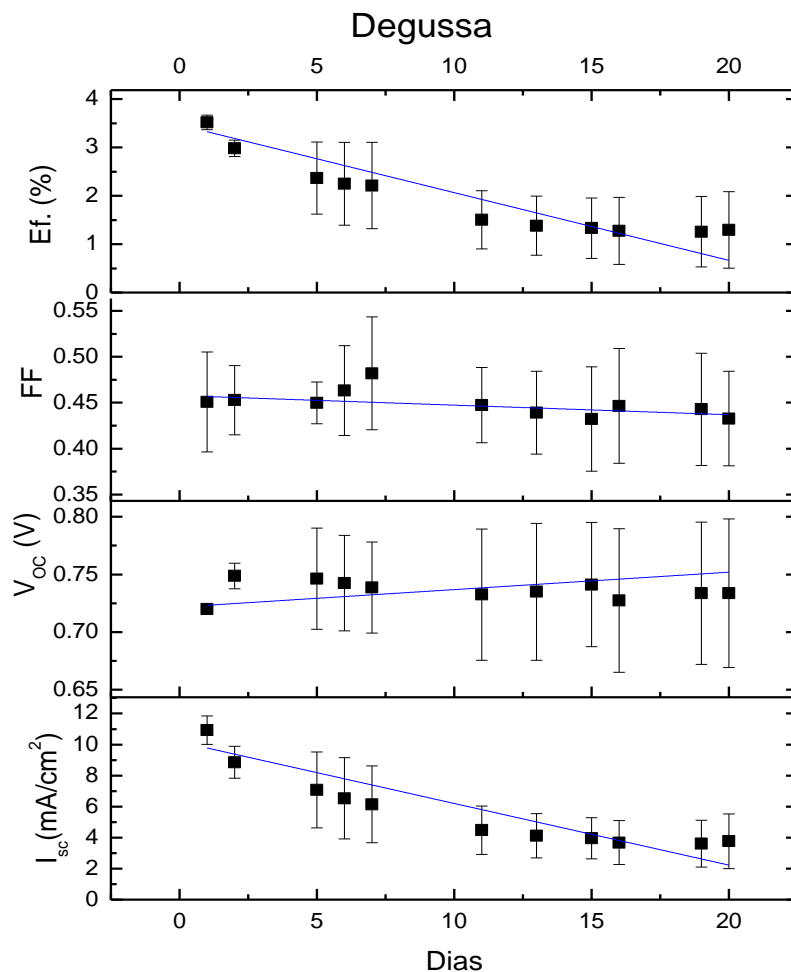


Figura 4.12 Evolución temporal y ajuste lineal del grupo de celdas de la pasta Degussa P-25.

La Figura 4.12 muestra la evolución temporal de I_{sc} , V_{oc} , FF y $Ef.$, para el grupo seleccionado de 4 celdas en la tabla 4.2, incluyendo la desviación estándar para cada parámetro. Se puede observar que la eficiencia decae hasta alcanzar un valor estable a partir del día 13, calculando así una eficiencia promedio desde el día 13 al día 20 igual, siendo igual a 1.34%. Es importante mencionar que este descenso en la eficiencia es mayormente determinado por la disminución en I_{sc} promedio ya que los valores de V_{oc} y FF no presentan grandes cambios, en promedio.

Comportamiento Fotovoltaico de las celdas solares fabricadas con la pasta Dyesol

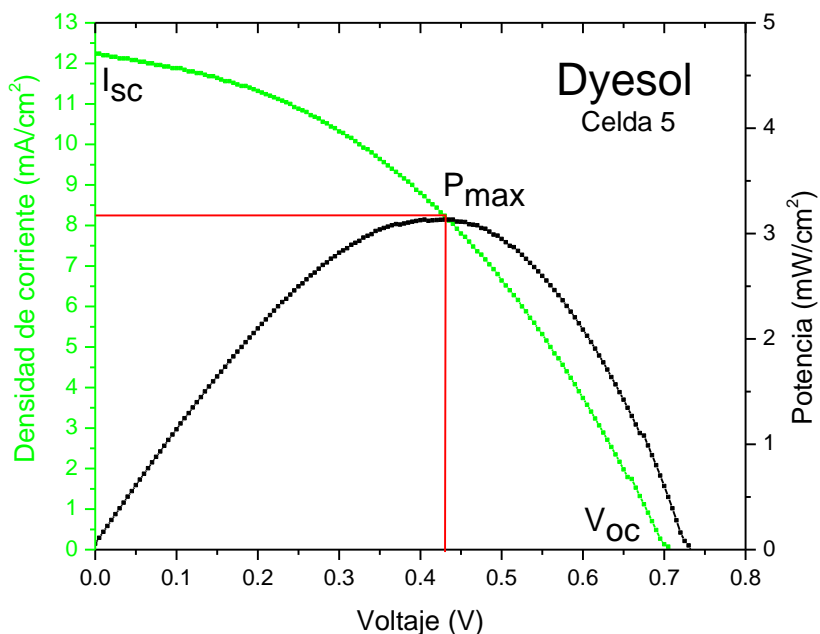


Figura 4.13 Curva representativa de corriente contra voltaje de la pasta Dyesol.

La figura 4.13 muestra la curva representativa de la celda solar fabricada con la pasta dyesol. Se observan las combinaciones de corriente y voltaje medidas bajo una intensidad de radiación de $0.1\text{W}/\text{cm}^2$.

Celda	I_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	Ef. (%)
1	9.12	0.60	0.40	2.18 X
2	12.5	0.72	0.40	3.60 X
3	11.3	0.74	0.38	3.13
4	10.9	0.75	0.39	3.20
5	12.2	0.71	0.41	3.54
6	9.80	0.75	0.44	3.20
Promedio	11.1	0.73	0.40	3.26

Tabla 4.2 Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas DSSC con la pasta Dyesol medido el día de su ensamblado.

La tabla 4.2 muestra los parámetros resultantes para un grupo de 6 celdas solares armadas con la pasta comercial Dyesol. Cabe señalar que las celdas 1 y 2 con eficiencias máxima de 3.60% y mínima de 2.18% respectivamente, no fueron tomados en cuenta para el promedio. Se observa que el valor de la eficiencia promedio fue menor en comparación con el anterior grupo anterior.

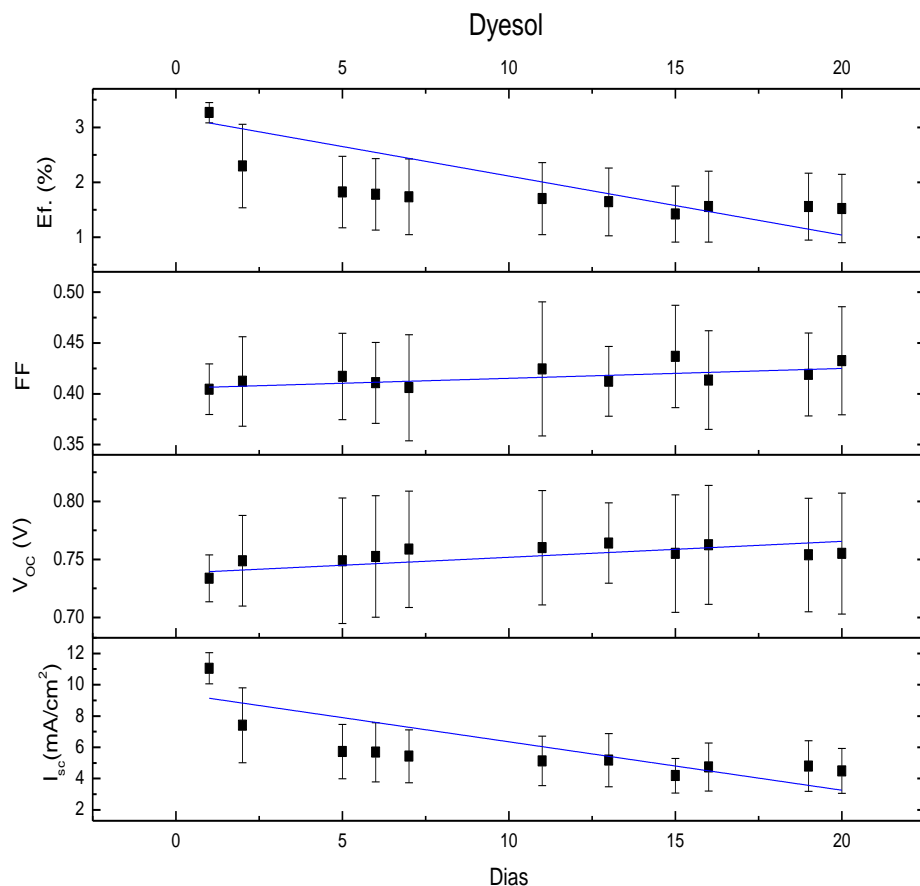


Figura 4.14 Evolución temporal y ajuste lineal del grupo de celdas de la pasta Dyesol.

La Figura 4.14 muestra la evolución temporal de los valores promedio de I_{sc} , V_{oc} , FF y $Ef.$, para las celdas solares fabricadas con la pasta dyesol. Además, se muestra que la eficiencia se vuelve estable a partir del día 13, calculando así una eficiencia promedio desde el día 13 al día 20 siendo igual a 1.57%. Se observa que, al igual que en el caso anterior, el descenso en la eficiencia es atribuido a la disminución de la corriente de corto circuito promedio ya que el comportamiento de $Ef.$ y I_{sc} es muy similar.

Comportamiento Fotovoltaico de las celdas solares fabricadas con la pasta mesoporosa

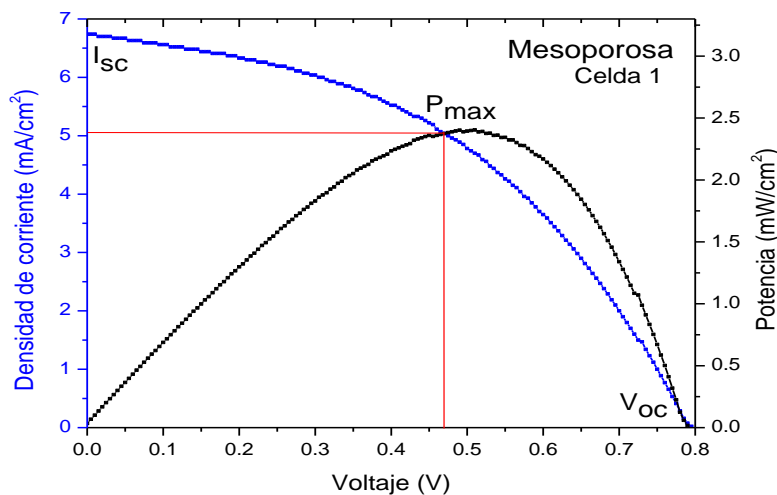


Figura 4.15 Curva representativa de corriente contra voltaje de la pasta mesoporosa.

La figura 4.15 muestra la curva representativa de la celda solar armada con la pasta mesoporosa. Se observan las combinaciones de corriente y voltaje para esta celda bajo una intensidad de radiación de $0.1\text{W}/\text{cm}^2$. Se observa a su vez, una menor densidad de corriente y un mayor voltaje en comparación con los casos anteriores.

Celda	Isc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	Ef. (%)
1	6.74	0.80	0.45	2.40
2	5.52	0.73	0.34	1.37 X
3	7.81	0.75	0.39	2.28
4	5.32	0.83	0.49	2.14
Promedio	6.35	0.77	0.41	2.27

Tabla 4.3 Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas DSSC de la pasta mesoporosa medido el día de su armado.

La tabla 4.3 muestra un resumen de las mediciones de las curvas corriente voltaje para un grupo de 4 celdas fabricadas con la pasta mesoporosa. Cabe aclarar que, para éste caso, sólo se fabricó un grupo de 4 celdas por la cantidad limitada de material. Además, la celda 2 con eficiencia de 1.37% no fue tomada en cuenta para calcular el promedio.

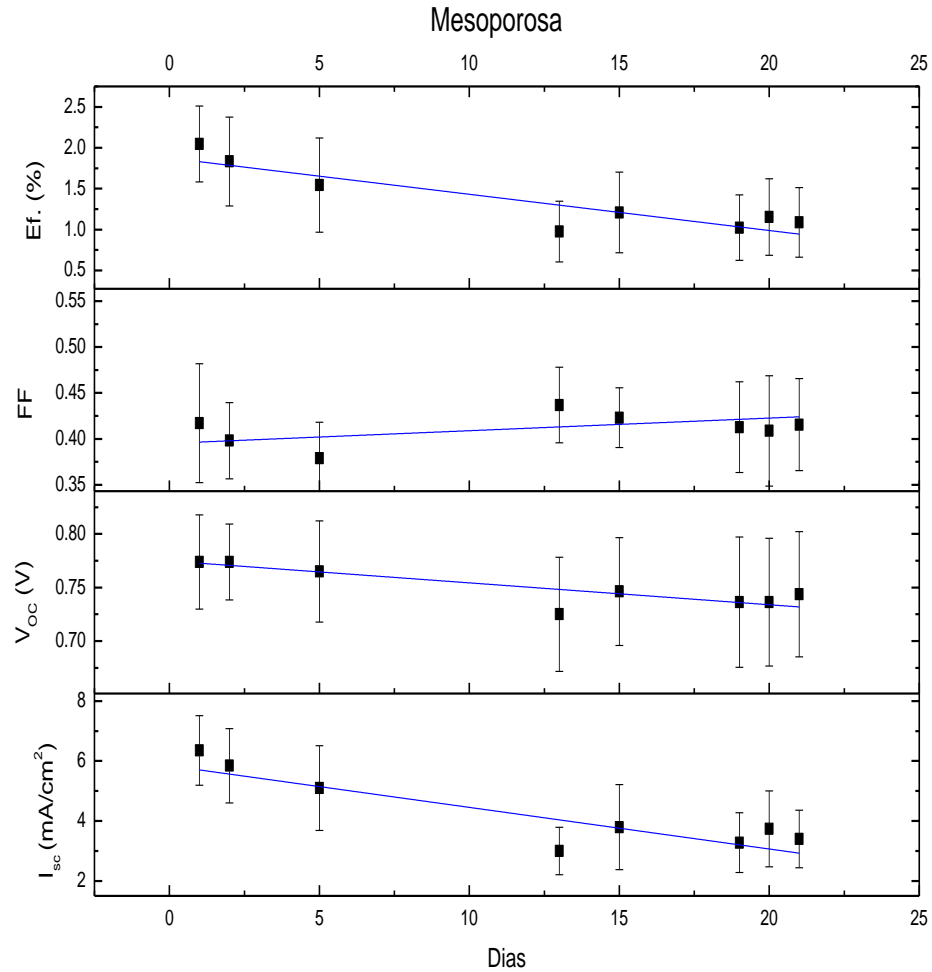


Figura 4.16 Evolución temporal y ajuste lineal del grupo de celdas de la pasta mesoporosa.

La Figura 4.16 muestra la evolución temporal de I_{sc} , V_{oc} , FF y Ef. Además, se observa que estos cuatro parámetros se vuelven estables a partir del día 13. Se calculó una eficiencia promedio desde el día 13 al día 20 igual a 1.08%. Se observa que en este caso todos los parámetros que determinan el decaimiento en la estabilidad de las celdas son el voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito.

Resumen de los resultados

Tabla Comparativa de películas

Pasta	Espesor	Rugosidad	Tamaño de partícula	Ancho de banda	Anatasa y Rutilo (%)
<i>Degussa</i>	6.1µm	97nm	40.1nm	3.07eV	70% Anatasa 30% Rutilo
<i>Dyesol</i>	3.6µm	17nm	22.6nm	3.25eV	Anatasa
<i>Mesoporosa</i>	4.6µm	127nm	15.2nm	2.8eV	Anatasa

Tabla 4.4 Resumen de las caracterizaciones realizadas.

La tabla 4.4 muestra el resumen de las caracterizaciones expuestas anteriormente realizadas para las tres pastas, en la cual se observa que los resultados obtenidos son muy similares, considerando que el proceso de fabricación fue igual a excepción de la pasta Dyesol.

Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas

La tabla 4.5 muestra un resumen del comportamiento fotovoltaico para las celdas solares ensambladas con la pasta Dyesol, Degussa y mesoporosa. Se presenta el porcentaje de estabilidad, definido como el porcentaje de disminución en la eficiencia una vez siendo alcanzada la estabilidad al décimo tercer día, es decir, es el porcentaje de los 7 días de estabilidad.

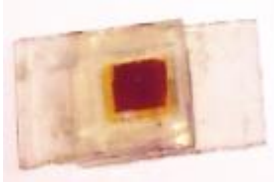

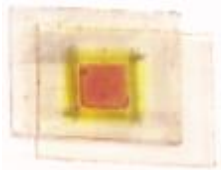
Material	Degussa	Dyesol	Mesoporosa
Celda			
I_{sc} (mA/cm²)	10.9	11.1	6.35
V_{oc} (V)	0.72	0.73	0.77
FF	0.45	0.40	0.41
Ef. (1^{er} día) (%)	3.51	3.26	2.27
Días en alcanzar la estabilidad	13	13	13
Ef. (estable) promedio (%)	1.34 (Disminución de 62%)	1.57 (Disminución de 52%)	1.08 (Disminución de 52%)

Tabla 4.5 Resumen del comportamiento fotovoltaico de las celdas solares fabricadas.

Capítulo 5

Conclusiones

- ❖ Las celdas solares fabricadas con la pasta Degussa presentaron las eficiencias más altas.
- ❖ Las celdas solares fabricadas con la pasta Dyesol tuvieron eficiencias altas, con un valor promedio muy cercano al de las DSSC fabricadas con la pasta Degussa. Por lo tanto, se puede concluir que estos dos materiales presentan propiedades fotovoltaicas muy similares a pesar de sus diferencias en tamaño de partícula, rugosidad y composición de fase.
- ❖ Las celdas solares fabricadas con la pasta de TiO_2 mesoporosa registraron la eficiencia más baja. Aunque poseen la rugosidad más alta y un tamaño de partícula menor, en comparación con los otros materiales. La baja eficiencia es debido a la baja capacidad de adsorción de tinte, observado por su coloración menos intensa como se observa en la figura de la tabla 4.5. Debido a que éste material presenta el V_{oc} promedio más alto y presenta una mayor rugosidad, un aumento en el tinte absorbido en su superficie (posiblemente dando un mayor tiempo de sensibilizado) incrementaría la I_{sc} y finalmente su eficiencia.
- ❖ Adicionalmente, se observó que las celdas fabricadas con el material mesoporoso presentan un alto porcentaje de estabilidad (52%), es decir mantienen en promedio un 48% de su eficiencia inicial, potencializando su uso en celdas DSSC de alta eficiencia y estabilidad.

Referencias

- [1] Kalyanasundaram K. (2010). How to make high-efficiency dye-sensitized solar cells. En Dye-sensitized solar cells, ISBN 978-2-940222-36-0. Lausanne, Switzerland, EPFL Press.
- [2] *Solar and Wind Energy Resource Assessment. Renewable Energy Data Exploration.* (s.f). Recuperado el 30 de noviembre de 2015 de http://maps.nrel.gov/swera?visible=swera_dni_nasa_lo_res&opacity=50&extent=-179.14,18.92,-65.57,71.41
- [3] Inventario Nacional de Energías Renovables. INERE (s.f.). Recuperado el 30 de noviembre de 2015 de inere.energia.gob.mx/publica/version3.2/
- [4] Sector Eléctrico Nacional, Subsecretaría de Electricidad. SENER (s.f.) Recuperado el 30 de noviembre de 2015 de <http://egob2.energia.gob.mx/portal/electricidad.html>
- [5] Fernández M. (2010). Energía solar, electricidad fotovoltaica. En energía solar: Electricidad fotovoltaica, ISBN: 978-84-9949-023-6, Liberfactory.
- [6] O'Regan, B. and Grätzel, M. (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, vol. 353: 737.
- [7] Armendáriz E. N.; Carbo P. C.; Hernández C.; Hernández J.; Martínez E.; Rocha E.; Rodríguez J. (2014). Diseño y captación de energía. En Ingeniería bioinspirada, ISBN: 978-84-942118-4-3. Universidad Politécnica de Victoria: Omnia Science.
- [8] *Best Research-Cell Efficiencies. National Renewable Energy Laboratory.* (s.f.). Recuperado el 30 noviembre de 2015, de http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [9] Grätzel M. (2005) "Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight," *Chemistry Letters*, vol. 34, no. 1, 8–13.
- [10] Chiba Y.; Islam A.; Watanabe Y.; Komiya R.; Koide N. and Han L. (2006). "Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%," *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, vol. 45, no. 25, L638–L640.
- [11] Chiba Y.; Islam A.; Kakutani K.; Komiya R.; Koide N. and Han L. (2005). "High efficiency of dye-sensitized solar cells," in *Technical digest of the 15th International photovoltaic science and engineering conference*, 665–666, Shanghai, China.
- [12] Kroon J. M.; Bakker N. J.; Smit H. J. P.; Smit H.; Liska P.; Thampi K.; Wang P.; Zakeeruddin S.; Grätzel M.; Hinsch A.; Hore S.; Wurfel U.; Sastrawan R.; Durrant J.; Palomares E.; Pettersson H.; Gruszecki T.; Walter J.; Skupien K. y Tulloch G. (2007) "Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15, no. 1, 1–18.
- [13] Hinsch A.; Kroon J. M.; Kern R.; Uhlendorf I.; Sastrawan R. and Meyer A. (2001). "Long-term stability and efficiency of dye-sensitized solar cells," in *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 51–54, Munich, Germany.
- [14] Han L.; Fukui A.; Fuke N.; Koide N. and Yamanaka R. (2006). "High efficiency of dye-sensitized solar cell and module," in *Proceedings of the 4th IEEE World conference on photovoltaic energy conversion (WCPEC'06)*, pp. 178 182, Waikoloa, Hawaii, USA.
- [15] Lensmann F. O. and Kroon J. M. (2007) "Recent advances in dye-sensitized solar cells", *Advances in Optoelectronics* vol 5:1-11.

- [16] Mathew S; Yella A.; Gao P.; Humphry-Baker R.; Curchod B.; Ashari-Astani N.; Tavernelli I.; Rothlisberger U; Nazeeruddin M. y M. Grätzel. (2014) Nature Chemistry, vol 6: 242–247
- [17] Dette C.; Pérez M.; Kley C.; Pérez M.; Punke P.; Patrick C.; Jacobson P.; Giustino F.; Jung S. y Kern K.; (2014). “TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region”, Nano Letter, vol. 14:6533-6538.
- [18] Escalante R.; García R.; Heredia B.; Aguilar M.; Gómez N.; Villanueva J.; Oskam G. (2013). Influence of TiO₂ film thickness on the performance of dye-sensitized solar cells: Relation between optimum film thickness and electron diffusion length. Energy and environmental focus, vol. 2: 280-286.
- [19] Material for schungszentrum F. and Strasse S. (1998). Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells, vol.54: 265-275
- [20] Sapp S. A.; Elliott C. M.; Contado C., Caramori S. and Bignozzi C.A. (2002). Substituted polypyridine complexes of cobalt (II/III) as efficient electron transfer mediators in dye-sensitized solar cells. J. Am. Chem. Soc. Vol. 124, pp. 11215–11222.
- [21] Kroger R. (2004). “Simulation of airflow around flapping insect wings”. In proceedings of 1st International Industrial Conference BIONIK, Hannover, Germany.
- [22] Bai Y.; Mora I.; De Angelis F.; Bisquert J. and Wang P. (2014). Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. Chemical Reviews, vol. 114: 10096-10097.
- [23] Soga T. (2006). “Basic principles of p-n junction solar cells”. En nanostructured materials for solar energy conversion”, ISBN: 978-0-444-52844-5. Department of environmental technology and urban planning, Nagoya institute of technology Nagoya, Japan, Elsevier.
- [24] Verde M.; Carroll K.; Wang Z., Sathrum A., y Meng Y. (2013). Achieving high efficiency and cyclability in expensive soluble lead flow batteries. Energy & Environmental Science, vol. 6: 1573-1581.
- [25] Albella J. M. (2010). Medida del espesor y análisis de rugosidad. En láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones, ISBN 84-00-08166-8. España, CSIC.
- [26] Hernandez H. (2002). Microscopía electrónica de barrido y su aplicación en fractografía. En mecánica de fractura y análisis de falla, ISBN 958-701-242-9.
- [27] Askeland D.; Fulay P. and Wright W. (2011). Técnicas de difracción para el análisis de estructuras cristalinas. En ciencia e ingeniería de materiales, ISBN 978-607-481-620-4.
- [28] Ooi L.–I. (2010). Diffraction by crystals. En X-ray crystallography, ISBN 978-0-19-956904-5. Oxford university press.
- [29] Burton A.; Ong K.; Rea T.; Chan I. (2008). On the estimation of average crystallite size of zeolites From the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one dimensional pore systems.
- [30] Gómez S.; Sierra M.; Pérez D. (2010). Ley de Lambert-Beer aplicaciones. En Análisis instrumental, ISBN 978-84-9745-377-6. España, netbiblo.
- [31] Askeland D.; Fulay P. and Wright W. (2011). Materiales electrónicos. En ciencia e ingeniería de materiales, ISBN 978-607-481-620-4.
- [32] A. Murphy (2007); Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of

semiconductor films, and application to photo-electrochemical water-splitting; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol 91: 1326–1337.

[33] Malvino A. (1999). *Semiconductores*. En *Principios de electrónica*. ISBN 84–481–2568–1. Colombia. Mc Graw Hill.

[34] Dektak 150 surface profiler, Manual veeco, solutions for a nanoscale world, U.S, Europe, Japan, 2009.

[35] Bruker d8 discover user manual, 2012.08.08, Minnesota, (2012).

[37] A. Murphy (2007); Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photo-electrochemical water-splitting; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol 91: 1326–1337.

[38] N. F. Mott and E.A. Davis; *Electronic processes in non-crystalline materials*; Oxford: Clarendon Press; Inglaterra, Capítulo 1 (1971).