



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"INFLUENCIA DE CAPAS COMPACTAS DE TiO_2 ,
FABRICADAS POR LOS MÉTODOS DE
INMERSIÓN Y ROCÍO PIROLÍTICO, SOBRE LA
EFICIENCIA DE CELDAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR COLORANTE"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:

JOSÉ EMIGDIO REYES RAMÍREZ

ASESORES:

**DR. CÉSAR MÁRQUEZ BELTRÁN
DR. JULIO VILLANUEVA CAB**

No. de CVU: 861220

MARZO DE 2020

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que, de una u otra manera, hicieron posible el desarrollo de este trabajo.

Le agradezco a mis asesores: el Dr. Julio Villanueva Cab y el Dr. César Márquez Beltrán por el apoyo brindado durante la realización de este proyecto. De la misma forma, agradezco a los miembros del comité revisor: Dra. Mou Pal, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez y Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez.

Agradezco al CONACyT por haberme otorgado una beca para poder realizar mis estudios de posgrado.

Agradezco a toda la comunidad del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por la atención y el trato tan amable que me dieron durante la maestría

Agradezco a mis profesores por el conocimiento transmitido y por las experiencias compartidas, para que el aprendizaje durante la maestría se diera de la mejor manera.

Agradezco a los integrantes del Laboratorio de Fabricación y Caracterización de Celdas Solares Emergentes: Javier, José Luis y Alfredo, por todo el apoyo que me brindaron durante el desarrollo de este proyecto. De la misma forma, agradezco a los miembros del Ecocampus Valsequillo por las atenciones que tuvieron conmigo.

Agradezco a mis compañeros de generación, en especial a Denisse, Polo y Edgar por el apoyo, los consejos y los momentos tan agradables que compartieron conmigo.

Agradezco a mis padres, a mis amigos y a mis hermanos por brindarme su apoyo en todo momento. Gracias a ustedes este trabajo pudo realizarse satisfactoriamente.

Finalmente, le agradezco a mi novia, Lili, por ser mi confidente y el mayor de los apoyos para el cumplimiento de mis metas.

A todos ustedes:

¡MUCHAS GRACIAS!

Dedicado a las dos personas más importantes de mi vida:

“Erika Ramírez Contreras & José Emigdio Reyes Correa”

En cada página se encuentra plasmada la esencia de sus enseñanzas, pues desde pequeño me han mostrado que con amor, pasión y esfuerzo se logra hasta el mínimo de los deseos.

“LOS AMO”

Resumen

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs, por sus siglas en inglés “*Dye Sensitized Solar Cells*”) o tipo Grätzel, son celdas electroquímicas que transforman la luz solar en energía eléctrica. Uno de los mecanismos que reduce la eficiencia fotovoltaica de las celdas es la recombinación de electrones fotogenerados (interfaces: sustrato/electrolito, TiO_2 /electrolito y TiO_2 /colorante-oxidado); sin embargo, estudios recientes han sugerido que la recombinación en la interfaz sustrato/electrolito puede evitarse mediante la incorporación de una película delgada compacta de TiO_2 .

En este trabajo de tesis se depositaron capas compactas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio conductor (FTO, por sus siglas en inglés “*Fluorine-doped Tin Oxide*”) mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión. El objetivo de este trabajo se enfoca en estudiar el comportamiento fotovoltaico de DSSCs, las cuales contienen capas compactas de TiO_2 . Se caracterizó la morfología de la superficie y el espesor de las capas compactas por técnicas tales como: perfilometría, espectroscopía Raman, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. Las DSSCs fabricadas se caracterizaron mediante la medición de sus curvas de densidad de corriente contra voltaje (J - V) y decaimientos de voltaje de circuito abierto.

En base a los resultados obtenidos en esta tesis, sobre la caracterización de las capas compactas de TiO_2 : las películas de TiO_2 se encuentran en la fase cristalina anatasa y, además, los espesores de las capas compactas y la distribución de material sobre los sustratos FTO fueron distintos para ambos métodos de depósito. Analizando las curvas J - V , se observó, en todos los casos, un incremento en la eficiencia de las celdas que tenían incorporadas capas compactas, respecto a la celda de referencia (sin capa compacta). Por otra parte, a pesar de que las mediciones de los decaimientos de voltaje indican una mejor inhibición del proceso de recombinación en la interfaz sustrato/electrolito, nuestros resultados indicaron que las eficiencias fueron más altas para las celdas con capas compactas depositadas por el método de inmersión. Sin embargo, basados en las mediciones de transmitancia, se sugiere que las eficiencias en las celdas con capas compactas fabricadas por rocío pirolítico son menores, debido a pérdidas por absorción y/o reflexión de luz por las capas compactas.

Abstract

Dye sensitized solar cells (DSSCs) or Grätzel cells, are electrochemical devices that convert sunlight into electrical energy. One of the mechanisms that decreases the photovoltaic efficiency in these cells is the recombination of photogenerated electrons (across the substrate/electrolyte, TiO_2 /electrolyte and TiO_2 /oxidized-dye interfaces). However, recent studies have suggested that the recombination process at the substrate/electrolyte interface can be avoided by incorporating a thin TiO_2 compact layer.

In this work, TiO_2 compact layers were deposited over conductive glass substrates (FTO), by using two different methods, spray pyrolysis and dip coating. The aim of this work is to study the photovoltaic behavior of DSSCs, which contain TiO_2 compact layers as deposited by two different methods. The compact layers were characterized by Raman spectroscopy, profilometry, Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy and then used to fabricate DSSCs. The solar cells were then characterized by measuring their current density versus voltage (J - V) curves and open circuit voltage decays.

Our results indicate that all the TiO_2 compact layers deposited by the two methods are in anatase phase and, in addition, the thicknesses of the compact layers and the material distribution on the FTO substrates were different for both deposition methods. From the J - V curves analysis, in all the cases, we observed that the DSSCs efficiencies increase when TiO_2 compact layers are incorporated, obtaining higher efficiencies for those that were deposited by dip coating. Contradictory, the photovoltage decay analysis suggest a better inhibition of recombination at the substrate/electrolyte interface for the compact layers deposited by spray pyrolysis. However, it was observed that the efficiency of DSSCs with layers deposited by spray pyrolysis, is lower due to losses by absorption and/or reflection of light by the compact layers.

Contenido

1. Introducción.	1
1.1 Objetivo.	4
2. Antecedentes.	5
2.1 Celda solar.	5
2.2 Generaciones de celdas solares.	5
2.3 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSCs).	7
2.3.1 Componentes.	7
2.3.2 Principio de funcionamiento.	11
2.3.3 Generación de voltaje y fotocorriente.	12
2.3.4 Procesos de recombinación de carga.	13
2.3.5 Capa compacta.	14
3. Métodos de preparación y caracterización de materiales y dispositivos.	17
3.1 Depósito de capa compacta de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico.	17
3.1.1 Características del método de depósito por rocío pirolítico	19
3.2 Depósito de capa compacta de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión.	20
3.2.1 Características del método de depósito por inmersión.	22
3.3 Métodos de caracterización para capas compactas de TiO_2	22
3.3.1 Espectroscopía micro-Raman.	22
3.3.2 Perfilometría.	24
3.3.3 Microscopía de fuerza atómica.	24
3.3.4 Microscopía electrónica de barrido.	28
3.4 Fabricación de DSSCs.	31
3.5 Caracterización fotovoltaica de DSSCs.	33
3.5.1 Curvas Densidad de Corriente-Voltaje ($J-V$)	33
3.5.2 Decaimientos de voltaje.	35

4. Resultados y discusiones.	37
4.1 Espectroscopía micro-Raman.	37
4.2 Estimación del espesor de las capas compactas de TiO ₂ .	40
4.3 Análisis morfológico de las capas compactas de TiO ₂ depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y caracterización fotovoltaica de DSSCs	43
4.3.1 Microscopía de fuerza atómica.	43
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido.	47
4.3.3 Caracterización fotovoltaica.	52
4.3.3.1 Curvas Densidad de Corriente-Voltaje (<i>J-V</i>).	52
4.3.3.2 Decaimientos de voltaje.	57
4.4 Análisis morfológico de las capas compactas de TiO ₂ depositadas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión y caracterización fotovoltaica de DSSCs.	60
4.4.1 Microscopía de fuerza atómica.	60
4.4.2 Microscopía electrónica de barrido.	64
4.4.3 Caracterización fotovoltaica.	70
4.4.3.1 Curvas Densidad de Corriente-Voltaje (<i>J-V</i>).	70
4.4.3.2 Decaimientos de voltaje.	74
4.5 Mediciones de potencia contra intensidad de iluminación para las DSSCs optimizadas y sus aplicaciones.	80
5. Conclusiones.	85
Perspectiva.	88
Referencias.	89

Índice de figuras

Figura 2.1 Clasificación de las celdas solares fotovoltaicas, según su generación (I- primera, II- segunda y III- tercera) y el costo asociado a la generación de energía eléctrica.	6
Figura 2.2. Esquema del principio de funcionamiento de una DSSC.	12
Figura 3.1. a) Parrilla eléctrica de alta temperatura y b) aplicación de la capa compacta de TiO_2 sobre los sustratos FTO.	18
Figura 3.2. Aerógrafo de acción simple con la solución de Titanio(IV)-bis(acetilacetato) diisopropóxido, calibrado a una presión de 30 psi.	18
Figura 3.3. Esquema representativo de las condiciones experimentales empleadas para realizar depósitos de capa compacta de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico.	19
Figura 3.4. Sistema utilizado para llevar a cabo el depósito de la capa compacta de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión.	21
Figura 3.5. Representación esquemática de un equipo micro-Raman.	23
Figura 3.6. Representación esquemática de un microscopio de fuerza atómica.	25
Figura 3.7. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido.	29
Figura 3.8. Diagrama esquemático de los tipos de señales producidas por la interacción entre el haz de electrones y un sólido.	29
Figura 3.9. Representación esquemática de una DSSC con la incorporación de una capa compacta de TiO_2	33
Figura 3.10. Ejemplo de una curva característica de densidad de corriente-Voltaje de una DSSC.	34
Figura 3.11. Comparación de los decaimientos de voltaje medidos en DSSCs con y sin capa compacta de TiO_2	36
Figura 4.1. Espectro Raman representativo de las películas mesoporosas de TiO_2 utilizadas en la fabricación de DSSCs.	38
Figura 4.2. Espectros Raman de a) sustrato FTO y de las capas compactas de TiO_2 con b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5, g) 10, h) 15 y i) 20 aplicaciones, depositadas mediante el método de rocío pirolítico.	38
Figura 4.3. Espectros Raman de a) sustrato FTO y de las capas compactas de TiO_2 con b) 5, c) 10, d) 15, e) 20, f) 40 y g) 60 minutos de depósito, fabricadas mediante el método de recubrimiento por inmersión.	40
Figura 4.4. Perfiles representativos de (a) capa mesoporosa y de las capas compactas de (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 10, (h) 15 y (i) 20 aplicaciones, obtenidas mediante el método de rocío pirolítico. (j) Dependencia del espesor de las capas compactas de TiO_2 con el número de aplicaciones.	41

Figura 4.5. Imágenes AFM en 2D y 3D de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO ₂ con b) 5, c) 10, d) 15 y e) 20 aplicaciones, con un área de escaneo de 5 µm x 5 µm.	44
Figura 4.6. Imágenes AFM de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO ₂ con b) 5, c) 10, d) 15 y e) 20 aplicaciones, con un área de escaneo de 1 µm x 1 µm. ...	46
Figura 4.7. Valores de rugosidad promedio representativos de capas compactas de TiO ₂ fabricadas mediante el método de rocío pirolítico. Las barras de error representan la desviación estándar de los valores de RMS obtenidos en tres lugares diferentes de la superficie de las capas compactas.	46
Figura 4.8. Imágenes SEM de la superficie del sustrato FTO con a) 1,000 X y b) 50,000 X de amplificación.	48
Figura 4.9. a) Imágenes SEM de la superficie de las capas compactas de TiO ₂ fabricadas con a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 10, g) 15 y h) 20 aplicaciones, con 50,000 X de amplificación.	48
Figura 4.10. Espectros EDS de las capas compactas de TiO ₂ fabricadas con a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 aplicaciones.	50
Figura 4.11. Imagen de la sección transversal de la capa compacta depositada con 20 aplicaciones.	51
Figura 4.12. Esquema representativo del mecanismo de formación de las capas compactas de TiO ₂ mediante el método de rocío pirolítico, donde los círculos azules representan las partículas de TiO ₂	51
Figura 4.13. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO ₂ mediante el método de rocío pirolítico, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta.	54
Figura 4.14. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO ₂ mediante el método de rocío pirolítico.	54
Figura 4.15. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO ₂ después de un periodo de iluminación (“ <i>light soaking</i> ”) de una hora, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta.	55
Figura 4.16. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO ₂ mediante el método de rocío pirolítico después de un periodo de iluminación (“ <i>light soaking</i> ”) de una hora.	56

Figura 4.17. Ejemplo de un ajuste de decaimiento exponencial para una celda con capa compacta de 5 minutos de inmersión.	58
Figura 4.18. Decaimientos de voltaje representativos de DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico.	59
Figura 4.19. Valores de las constantes de tiempo para las DSSCs de la Figura 4.19, celdas representativas con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico. Las barras de error representan el error debido al ajuste utilizando la ecuación 4.	60
Figura 4.20. Imágenes AFM en 2D y 3D de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO_2 con b) 5, c) 20, d) 40 y e) 60 minutos de depósito, con un área de escaneo de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$	61
Figura 4.21 Imágenes AFM de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO_2 con b) 5, c) 20, d) 40 y e) 60 minutos de depósito, con un área de escaneo de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$	63
Figura 4.22. Valores de rugosidad promedio representativos de capas compactas de TiO_2 fabricadas mediante el método de recubrimiento por inmersión. Las barras de error representan la desviación estándar de los valores de RMS obtenidos en tres lugares diferentes de la superficie de las capas compactas.	64
Figura 4.23. Imágenes SEM de la superficie del sustrato FTO con a) 500 X y b) 100,000 X de amplificación.	65
Figura 4.24. Imágenes SEM de la superficie de las capas compactas de TiO_2 con 500 X y 100,000 X de amplificación, fabricadas en a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 40 y f) 60 minutos de depósito. Los círculos azules en las imágenes de 500 X indican las zonas en las que se obtuvieron las imágenes de 100,000 X de amplificación, respectivamente.	65
Figura 4.25 Espectros EDS de las capas compactas de TiO_2 fabricadas en a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 40 y f) 60 minutos de depósito.	67
Figura 4.26. Esquema representativo del mecanismo de formación de las capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión, donde las figuras azules representan las partículas de TiO_2	69
Figura 4.27. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta.	71
Figura 4.28. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión.	72
Figura 4.29. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO_2 después de un periodo de iluminación (“light	

soaking”) de una hora, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta. 73

Figura 4.30. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión, después de un periodo de iluminación (“*light soaking*”) de una hora. 74

Figura 4.31. Decaimientos de voltaje representativos de DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión. 75

Figura 4.32. Valores de las constantes de tiempo para las DSSCs de la Figura 4.36, celdas representativas con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión. Las barras de error representan el error debido al ajuste utilizando la ecuación 4. 76

Figura 4.33. Gráfico potencia-intensidad de iluminación, para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión. 81

Figura 4.34. Gráfico J_{sc} contra intensidad de iluminación, para DSSCs optimizadas con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión. 82

Figura 4.35. a) Espectros de transmitancia para las capas compactas de TiO_2 fabricadas con 5 aplicaciones (rocío pirolítico) y 40 minutos de depósito (inmersión), respectivamente. b) Imágenes del sustrato FTO (blanco) y de las capas compactas fabricadas con 5 aplicaciones y 40 minutos de depósito, donde el cuadro amarillo representa la capa mesoporosa de TiO_2 83

Figura 4.36. Gráfico V_{oc} -intensidad de iluminación, para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión. 84

Índice de tablas

Tabla 4.1. Resumen de los resultados obtenidos en el análisis morfológico de las capas compactas de TiO_2 fabricadas por los métodos de recubrimiento por inmersión y rocío pirolítico y en la caracterización fotovoltaica de las DSSCs, con la incorporación de capas compactas, después de haber sido sometidas al tratamiento “*light soaking*” por una hora. . 77

Capítulo 1

Introducción

El crecimiento acelerado de la población a nivel global ha ocasionado que la demanda energética aumente de manera considerable. En un estudio realizado por la compañía BP plc en el año 2018, se observó que el consumo de energía primaria a nivel global creció a una tasa promedio de 2.9% en el año 2017, superando el promedio de crecimiento anual de 1.5% en los últimos diez años. Esto es debido principalmente al consumo de energía proveniente de fuentes no renovables, particularmente de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas),¹ los cuales se encuentran en cantidades limitadas en el planeta. Cuando estos combustibles se queman, liberan dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, que a su vez atrapan el calor en la atmósfera, lo que los convierte en los principales causantes del calentamiento global. Debido a esto, es necesario encontrar fuentes de energía que sean más amigables con el medio ambiente y que satisfagan la demanda energética global.

La energía solar se encuentra ampliamente disponible en el planeta y puede ser utilizada como una alternativa a los combustibles fósiles. El Sol emite energía a una razón de 3.8×10^{23} kW por segundo. De este total, sólo una pequeña fracción, aproximadamente 1.8×10^{14} kW es interceptada por la Tierra, que se encuentra a unos 150 millones de kilómetros del Sol. Alrededor del 60% de esta cantidad llega a la superficie de la Tierra, el resto se refleja hacia el espacio y es absorbida por la atmósfera. A manera de ejemplo, si el 0,01% de esta energía que incide sobre la Tierra se lograra convertir a energía eléctrica, se obtendría cuatro veces la capacidad de generación total del mundo, de aproximadamente 3,000 GW.²

En particular, México tiene algunos de los perfiles de irradiación solar más atractivos del mundo, los cuales podrían contribuir significativamente en el abastecimiento energético del país, disminuyendo los costos generados por el consumo de energía eléctrica y, a su vez, reduciendo el impacto hacia el medio ambiente.

El recurso solar de una ubicación en particular, está definido por tres conceptos diferentes:

- *Irradiación Directa Normal (IDN)*: cantidad de radiación solar recibida en un área unitaria de la superficie del módulo directamente frente al Sol en todo momento. El IDN es de particular interés para concentrar instalaciones solares térmicas e instalaciones que rastrean la posición del Sol.
- *Irradiación Horizontal Difusa (IHD)*: energía recibida en un área unitaria de superficie horizontal a partir de la radiación que se dispersa en la atmósfera o en el área circundante.
- *Irradiación Global Horizontal (IGH)*: cantidad total de radiación solar recibida por una superficie horizontal, la cual se obtiene al sumar la IDN y la IHD.

El Inventario Nacional de Energías Limpias (INEL, antes INERE) y el Atlas Nacional de Zonas con Alto Potencial de Energías Limpias (AZEL) son los instrumentos que el Gobierno mexicano ha creado para ofrecer servicios de información estadística y geográfica al público, relacionados con energías limpias. A través de ellos se obtiene el potencial solar geográfico en las diferentes zonas del país.

Respecto al potencial solar, se evidencia que el 95% del territorio mexicano cuenta con un promedio anual de IGH mayor de 5 kWh/m² al día. También se identifica que las zonas con mayor aprovechamiento del recurso se ubican en el noroeste del país. A su vez, el valor máximo de IGH ocurre durante el mes de mayo, en donde se registra una IGH de 6.12 kWh/m² al día. El valor mínimo de IGH, se encuentra alrededor de 4.43 kWh/m² al día, el cual se presenta durante el mes de octubre. En cuanto a la IDN, México cuenta con un promedio anual de 6.2 kWh/m² al día.³

Por lo tanto, es necesario aprovechar el potencial que tiene el país mediante el desarrollo de tecnologías de conversión de energía solar a eléctrica. Los dispositivos que hacen este tipo de conversión se llaman celdas solares fotovoltaicas. 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 despedidos del material semiconductor a través de un circuito exterior.⁴ En la actualidad, existen tres tipos (generaciones) de celdas solares, las cuales serán descritas brevemente en el capítulo 2. Entre estos dispositivos se encuentran las celdas solares basadas en la sensibilización de películas de un óxido metálico (con una brecha energética amplia) con algún colorante (metal-orgánico), conocidas también

por sus siglas en inglés como DSSCs (*“Dye-Sensitized Solar Cells”*).⁵ Estas celdas solares están basadas en una película semiconductor nanoestructurada y porosa que tiene un área superficial muy grande y que no es sensible a la radiación solar (brecha energética alrededor de 3.2 eV), en la región del visible. Para lograr que la película sea sensible en esta región del espectro, se adsorben en su gran área superficial moléculas de algún colorante, las cuales absorben luz en la región del visible. Este sistema se encuentra sumergido en una disolución electrolítica, la cual contiene un aceptor y un donador de electrones, cuya función es la de regenerar al colorante oxidado después de haber donado un electrón a la película nanoestructurada.

Las DSSCs ya han llegado a una eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica certificada cercana al 12%, usando un simulador solar con una intensidad de iluminación calibrada a 1 Sol (unidad definida como la intensidad máxima del Sol fuera de la atmósfera, equivalente a 100 mW/cm²);⁶ además, los costos de materiales y de fabricación son relativamente bajos e involucran procesos simples comparados con las celdas convencionales de estado sólido. Además de la eficiencia, uno de los factores importantes para su comercialización es la estabilidad, derivado del uso de electrolitos líquidos que contienen compuestos orgánicos volátiles.⁷

La eficiencia de las DSSCs depende fuertemente del transporte de portadores de carga (iones) en la solución electrolítica, de la velocidad de colección de carga (electrones) en los electrodos y de la velocidad de recombinación electrónica (en las interfaces TiO₂/colorante, TiO₂/electrolito y sustrato/electrolito). El proceso de recombinación ocurre durante el transporte electrónico en la película nanoestructurada; los electrones en movimiento pueden regenerar una molécula de colorante oxidado o al aceptor de electrones a través del TiO₂ o del sustrato. Por lo tanto, una manera de aumentar la eficiencia de las DSSCs es mediante la inhibición de los procesos de recombinación.

En la fabricación de DSSCs de alta eficiencia se incorpora una película delgada compacta de TiO₂ (del orden de 100 nm), referida en la literatura como capa compacta (compact layer) o capa bloqueadora (blocking layer), la cual se utiliza como intermediario entre el sustrato y la película de TiO₂ porosa.^{8,9} La utilidad de esta capa compacta reside en mejorar la conexión eléctrica entre el sustrato y la capa porosa de TiO₂, además de bloquear el contacto entre el

par redox y el sustrato, para evitar la recombinación, elevando así su voltaje de salida esperado.^{9,10} Existen diversos métodos de depósito ya estandarizados para esta capa compacta, tales como: rocío pirolítico (spray pyrolysis),^{11,12} recubrimiento por inmersión (dip coating),¹³ recubrimiento por rotación (spin coating)¹⁴ y serigrafía (screen printing);¹⁵ siendo los más utilizados: rocío pirolítico e inmersión. Sin embargo, aunque los métodos de depósito de las capas compactas ya están estandarizados, hasta donde sabemos, no hay un estudio definitivo sobre el efecto que tiene utilizar capas compactas con diferentes morfologías (tipo de depósito) y espesores (número de depósitos) sobre las propiedades fotovoltaicas de las DSSCs.

Por lo tanto, se espera que el uso de capas compactas obtenidas por métodos distintos (por ejemplo: rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión) den morfologías diferentes, las cuales influyan en las propiedades fotovoltaicas de las celdas, llevando a un mejor entendimiento y fabricación de DSSCs de alta eficiencia.

1.1 Objetivo

Objetivo general

El objetivo general de esta tesis se centra en estudiar los efectos que tienen las capas compactas de dióxido de titanio, depositadas por los métodos de inmersión y rocío pirolítico, sobre el comportamiento fotovoltaico de las celdas solares sensibilizadas por colorante.

Para el cumplimiento de dicho objetivo, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Objetivo 1: Depositar capas compactas de TiO_2 por dos métodos diferentes: rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión.
- Objetivo 2: Caracterizar las capas compactas obtenidas por ambos métodos mediante las técnicas: perfilometría, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía Raman.
- Objetivo 3: Fabricar DSSCs usando las capas compactas depositadas por los diferentes métodos: inmersión y rocío pirolítico.
- Objetivo 4: Caracterizar las DSSCs mediante curvas de corriente contra voltaje y decaimientos de voltaje de circuito abierto para determinar el efecto de las capas compactas sobre el comportamiento fotovoltaico de las celdas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Celda solar

Una celda solar es un dispositivo que convierte directamente la energía luminosa del Sol en energía eléctrica. Este proceso requiere, en primer lugar, de un material en el que la absorción de luz excite o genere electrones libres y, en segundo lugar, que estos electrones sean eficientemente colectados y circulen a través de un circuito externo, generando una corriente eléctrica al regresar al sistema. Una gran variedad de materiales semiconductores satisfacen dichos requisitos, pero en la práctica, se utilizan materiales semiconductores con propiedades específicas las cuales definen el tipo o generación de celda solar,¹⁶ tal y como se describe a continuación.

2.2 Generaciones de celdas solares

En función de la naturaleza del material, la eficiencia de conversión máxima posible y el costo asociado a la generación de energía eléctrica, las celdas solares se han agrupado en tres categorías principales o generaciones (primera I, segunda II y tercera III, ver Figura 2.1). Los sistemas fotovoltaicos que utilizan los materiales de mayor pureza y con menos defectos estructurales (como los cristales simples) son llamados de primera generación (I en la Figura 2.1). Hasta la fecha, en estos sistemas se han obtenido las mayores eficiencias de conversión fotovoltaica. Sin embargo, debido a los altos costos para el procesamiento del material y la gran cantidad de energía requerida, el costo por watt también es el más alto. Por lo tanto, es muy poco probable que estos sistemas permitan la conversión de energía por menos de 1 \$US/watt. Por ejemplo, en la Figura 2.1 se proyecta un costo aproximado de 3.5 \$US/watt para celdas solares de primera generación.⁸

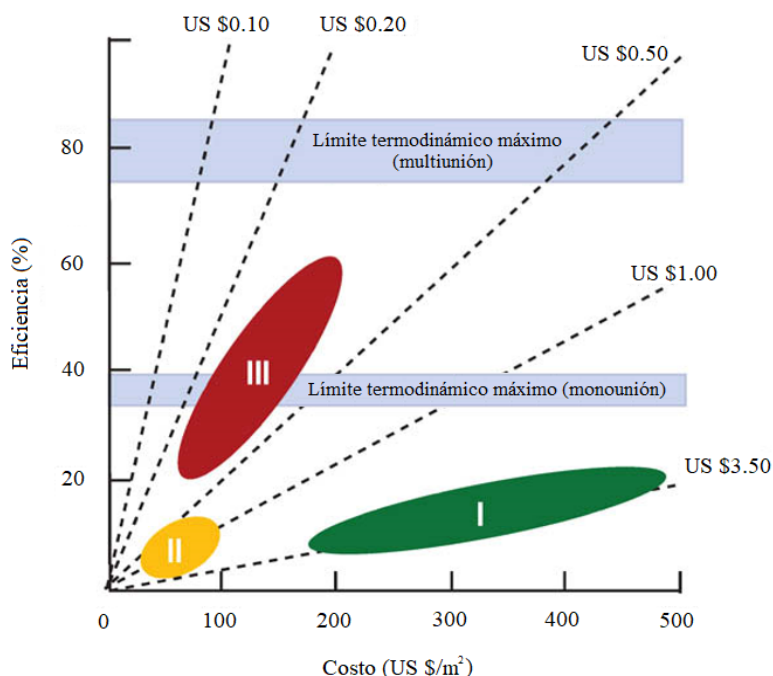


Figura 2.1 Clasificación de las celdas solares fotovoltaicas, según su generación (I- primera, II- segunda y III- tercera) y el costo asociado a la generación de energía eléctrica.⁸

Los dispositivos de segunda generación (II en la Figura 2.1) se basan en técnicas de preparación de menor consumo energético, como el depósito por evaporación térmica y la galvanoplastia. Sin embargo, por este tipo de técnicas es difícil preparar materiales sin defectos, llevando a una conversión fotovoltaica experimental máxima menor, comparada con la obtenida en los dispositivos de primera generación. Casi todos los productos fotovoltaicos de película delgada se ubican en esta categoría, y el costo de energía oscila alrededor de 1 \$US/watt (ver Figura 2.1). Los ejemplos más eficientes para celdas solares de segunda generación, son las que están compuestas de silicio (amorfo o policristalino), telurio de cadmio (CdTe) y seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS).⁸

En el año 1961, Shockley y Queisser realizaron por primera vez un cálculo teórico,¹⁷ en el cual estimaron que los dispositivos, tanto de primera como de segunda generación, pueden alcanzar como máximo 30% de eficiencia fotovoltaica bajo iluminación de un cuerpo negro con una temperatura superficial de 6000 K, empleando un material semiconductor con una brecha energética de 1.1 eV.

Los dispositivos que pueden dar eficiencias de conversión fotovoltaica por encima del límite de Shockley y Queisser se conocen como sistemas fotovoltaicos de tercera generación (III en la Figura 2.1), los cuales se proyecta que generarían energía eléctrica a costos muy bajos, entre 0.2-0.5 \$US/watt (ver Figura 2.1). La mayoría de los dispositivos de tercera generación aún no se han implementado comercialmente, pero hay mucha investigación en curso con un futuro prometedor. En esta categoría se encuentran las celdas solares sensibilizadas por colorantes, tema de investigación en esta tesis.

2.3 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSCs)

Las DSSCs son celdas electroquímicas que convierten la energía luminosa en energía eléctrica inspiradas en el proceso de fotosíntesis de las plantas. Se basan en una película delgada porosa de un óxido semiconductor de banda ancha (brecha energética alrededor de 3.2 eV), la cual tiene un área superficial muy grande y no es sensible a la radiación solar, en la región del visible. Para lograr que la película sea sensible en esta región del espectro, se adsorben en su gran área superficial moléculas de algún colorante, las cuales absorben luz en la región del visible.⁵

En el diseño de DSSCs se utilizan distintos componentes, los cuales se pueden separar en tres categorías, dependiendo de la parte que conforma la celda electroquímica.

- 1) **Electrodos:** consisten en una película delgada de un óxido semiconductor (generalmente TiO_2) poroso nanoestructurado con moléculas metal-orgánicas adsorbidas en la superficie, todo esto soportado en sustratos de un óxido conductor transparente TCO (por sus siglas en inglés “*Transparent Conducting Oxide*”).
- 2) **Electrolito:** se basa en un par redox, típicamente I^-/I_3^- .
- 3) **Contraelectrodo:** consiste en un depósito de platino sobre un sustrato TCO.

2.3.1 Componentes

A continuación, se da una descripción para cada uno de los componentes de las celdas DSSCs.

Sustratos

Las DSSCs tienen una estructura tipo sándwich, en la cual se utilizan dos sustratos de un TCO, los cuales soportan el electrodo y el contraelectrodo. Las características que los sustratos deben tener son las siguientes: resistividad superficial baja ($15 \Omega/\square$) y una alta transparencia a la radiación solar en la región visible-IR (por arriba del 85% en promedio).

El TCO de óxido de estaño dopado con indio (ITO, por sus siglas en inglés “*Indium-doped Tin Oxide*”) es el sustrato más común utilizado en dispositivos fotónicos y optoelectrónicos. Sin embargo, a las temperaturas de síntesis utilizadas en electrodos de las DSSCs (500 °C), la estabilidad térmica del ITO no es buena y las capas conductoras se desprenden del vidrio, creando defectos en la superficie del TiO_2 , los cuales pueden afectar la eficiencia de conversión fotovoltaica de las DSSCs.

Los sustratos más utilizados en la fabricación de DSSCs son de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés “*Fluorine-doped Tin Oxide*”) ya que estos mantienen su baja resistividad eléctrica, incluso cuando se someten a temperaturas altas (500 °C). Por lo tanto, el FTO es comúnmente preferido para aplicaciones en DSSCs en comparación con el ITO.⁸

Película nanoestructurada

Se han estudiado diferentes óxidos semiconductores de banda ancha (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , etc.) como posibles aceptores de electrones para las DSSCs. Una característica importante que el semiconductor debe tener es una alta movilidad de transporte del portador de carga para reducir la resistencia al transporte de electrones. Por ejemplo, la movilidad electrónica del TiO_2 varía de $0.1\text{--}4 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$, mientras que la del ZnO varía de $205\text{--}300 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$ para materiales en bulto.¹⁸ Sin embargo, esta no es la única propiedad importante para el uso de un óxido semiconductor en las DSSCs.

Entre los compuestos que se han examinado, el TiO_2 es el más utilizado, debido a que posee las siguientes características: es químicamente estable, no es tóxico, tiene un costo bajo y está disponible en grandes cantidades y cuenta con una mejor afinidad química superficial para la adsorción del colorante.⁸

El TiO_2 tiene diversas fases cristalinas, siendo anatasa, rutilo y brookita las que pueden obtenerse fácilmente. Mientras que rutilo es la fase termodinámicamente más estable, se prefiere la fase anatasa para la fabricación de DSSCs, debido a que el valor de su brecha energética es mayor (3.2 eV para la fase anatasa; 3.0 eV para la fase rutilo, correspondiente a un límite de absorción de 390 nm y 410 nm, respectivamente). Esto conduce a valores mayores del nivel de Fermi y, consecuentemente, del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) en las DSSCs para la misma concentración de electrones en la banda de conducción.⁸

Colorante

El colorante es un complejo metal-orgánico y es el elemento fotoactivo de la celda solar, su función es absorber la energía proveniente del Sol (fotones) en el espectro visible, para excitar un electrón y llevarlo del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés “*Highest Occupied Molecular Orbital*”) al orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”) y, posteriormente, inyectarlo en la banda de conducción del TiO_2 . El colorante debe tener ciertas características para ser utilizado en una celda fotovoltaica:⁸

- Debe tener un espectro de absorción amplio, en la región del visible, para captar la mayor cantidad posible de radiación solar.
- Su coeficiente de extinción (ϵ) debe ser alto en todo el espectro de absorción, para absorber la mayor parte de la luz con un mínimo de colorante.
- Su estado excitado debe estar energéticamente por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor, para garantizar una rápida inyección de electrones.
- Para mejorar la unión química con la superficie del semiconductor, se utilizan algunos grupos de unión, tales como $-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc.
- Debe ser soluble en algún solvente para la adsorción en el electrodo, y no debe ser desorbido por el electrolito.
- Debe tener estabilidad química, térmica y electroquímica durante la exposición a la radiación solar y en los medios electrolíticos.

Los colorantes que muestran la eficiencia de conversión más alta y la mayor estabilidad a largo plazo son los derivados del rutenio (Ru). Por otro lado, se han utilizado algunos colorantes naturales con el fin de reducir costos y de producir alternativas ecológicas a los complejos de rutenio convencionales.^{19,20}

Electrolito

El electrolito desempeña un papel muy importante en la DSSC, ya que facilita el transporte de carga positiva entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La función del electrolito es regenerar al colorante oxidado y transferir la carga positiva al contraelectrodo, donde el par redox se regenera por electrones que fluyen de regreso a través del circuito externo. El solvente utilizado para preparar el electrolito debe tener las siguientes características: viscosidad baja, presión de vapor despreciable, punto de ebullición alto y buenas propiedades dieléctricas.

Los registros de eficiencia superiores al 11% se han alcanzado con electrolitos líquidos.^{5,21} Generalmente, el electrolito utilizado en la fabricación de DSSCs es el par redox yoduro/triioduro (I^-/I_3^-).^{5,8}

Contraelectrodo

Para equilibrar la carga y regenerar los componentes clave, la forma oxidada del mediador debe reducirse por los electrones que fluyen a través del circuito externo, pasando a través del contraelectrodo. Este componente se encuentra formado por un sustrato FTO y una película de platino de unos 100 nm de espesor. Algunas de las características del platino son: alta actividad catalítica y excelente estabilidad química en la reacción de reducción del triioduro.⁸

2.3.2 Principio de funcionamiento

El funcionamiento de una DSSC se muestra esquemáticamente en la Figura 2.2 y se describe a continuación: un fotón proveniente del Sol es absorbido por una molécula de colorante, causando la excitación de un electrón (1), el cual pasa del nivel HOMO al LUMO. Se espera que la diferencia de potencial entre estos dos niveles sea de 1.7 V. Después el electrón es inyectado en la banda de conducción del óxido metálico (2). Este proceso, conocido como inyección, resulta de una separación de cargas entre un electrón móvil y la molécula de colorante fija en la superficie del óxido. Como se observa en la Figura 2.2, para que este proceso sea eficiente, es deseable una diferencia mínima de potencial de 0.2 V entre la banda de conducción del óxido semiconductor y el nivel LUMO del colorante.²² El electrón inyectado viaja a través de la película nanoestructurada hasta un colector (transporte y colección de electrones) que se encuentra en contacto eléctrico con el contraelectrodo, el cual está cubierto con una capa de platino que funciona como catalizador en la transferencia de electrones hacia el electrolito (3, regeneración del electrolito). Luego, el colorante es reducido por un donador de electrones (4, regeneración del colorante) que se encuentra dentro de la solución electrolítica (típicamente el par redox yoduro-triioduro). En la Figura 2.2 se da una escala energética vs un electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés “*saturated calomel electrode*”) con los valores de los potenciales para cada uno de los procesos mencionados previamente.

El proceso descrito anteriormente se repite de manera continua mientras incide luz sobre la celda y, por lo tanto, se genera un proceso en cadena que da origen a la energía eléctrica. Cabe mencionar que, durante el proceso de transporte electrónico en la película nanoestructurada, los electrones en movimiento pueden regenerar una molécula de colorante oxidado (5) o al aceptor de electrones (6), este proceso es conocido como recombinación. Sin embargo, debido a que los procesos de inyección y transporte de electrones son más rápidos que los procesos de recombinación, la fotocorriente y el fotovoltaje se generan debido a un balance apropiado entre los procesos de pérdida y de generación de electrones.⁸

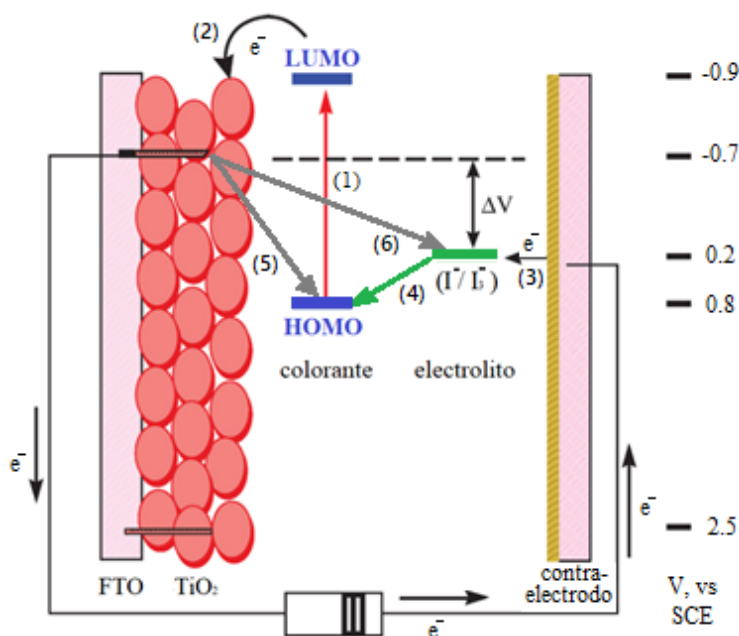


Figura 2.2. Esquema del principio de funcionamiento de una DSSC.⁸

2.3.3 Generación de voltaje y fotocorriente

Generación de voltaje

Cuando la celda se encuentra en la oscuridad, y en condiciones de circuito abierto, el nivel de Fermi de la película de TiO_2 y el de 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 de TiO_2 se incrementa y su nivel de energía de Fermi aumenta, respecto al nivel del par redox, resultando una diferencia de potencial entre el electrodo y el contraelectrodo. Es importante hacer notar que, el voltaje máximo esperado para la DSSC es ΔV , es decir, la diferencia energética entre la banda de conducción y el nivel del par redox (ver Figura 2.2).

Generación de fotocorriente

La generación de fotocorriente depende de tres procesos: generación, inyección y colección de electrones.^{8,23}

Proceso de generación electrónica: Es la capacidad que tiene el 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 nivel HOMO al LUMO son absorbidos, provocando la generación de electrones libres que, posteriormente, pueden ser inyectados en la banda de conducción del TiO_2 .

Proceso de inyección electrónica: Cuando la luz incide sobre la celda solar y un electrón dentro de la molécula de colorante es llevado al nivel LUMO, el cual se ubica en un nivel energético más alto que la banda de conducción del TiO_2 , la diferencia energética entre estos dos niveles da origen a la inyección de electrones desde el nivel LUMO hasta la banda de conducción del óxido semiconductor (proceso 2 en la Figura 2.2).

Proceso de colección electrónica: Un electrón, después de haber sido inyectado en la banda de conducción del TiO_2 , tiene una trayectoria difusiva hasta el sustrato conductor, donde es colectado para generar una corriente eléctrica. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, durante su trayectoria sobre la nanoestructura, el electrón puede recombinarse ya sea con una molécula de colorante oxidado o con el aceptor de electrones presente en la solución electrolítica.

2.3.4 Procesos de recombinación de carga

Hay diversos procesos de pérdida electrónica (recombinación) que tienen lugar en las DSSCs: la transferencia de electrones desde el óxido metálico (i) al aceptor de electrones en la solución electrolítica y (ii) al colorante oxidado. Se ha demostrado que, en las DSSCs, el proceso de recombinación con el aceptor de electrones presente en la solución electrolítica es el proceso de pérdida electrónica principal.²⁴ Otro proceso de recombinación, en el cual, los electrones se transfieren desde el sustrato FTO al aceptor de electrones que se encuentra en el electrolito, limita significativamente el voltaje de circuito abierto de la DSSC.¹⁰

En el caso de las celdas solares basadas en el par redox yoduro-triioduro, normalmente se supone que la transferencia de electrones a través del sustrato FTO es despreciable, ya que la densidad de corriente de intercambio I_3^-/I^- es muy pequeña. En condiciones de corto circuito

es razonable despreciar las pérdidas a través del FTO, porque el nivel de Fermi del FTO se encuentra cerca del nivel de Fermi del par redox (alrededor de 0.25 eV).¹⁰

Ahora bien, la situación es distinta estando en condiciones de circuito abierto. Por lo general, el nivel de Fermi del FTO en el electrodo aumenta hasta 0.7 eV, de modo que ahora hay una fuerza motriz mucho más grande para la transferencia de electrones del FTO al aceptor de electrones. En estas condiciones, el proceso de recombinación con el ion triioduro a través del FTO ya no es despreciable.¹²

Por lo anterior, en la fabricación de DSSCs de alta eficiencia se incorpora una película delgada compacta de TiO_2 . La utilidad de esta capa compacta radica en bloquear el contacto entre el par redox y el sustrato, para evitar la recombinación, elevando así su voltaje de salida esperado.^{9,10}

2.3.5 Capa compacta

Las capas compactas de TiO_2 se han depositado mediante diversos métodos y se ha estudiado el efecto que tienen al incorporarse en DSSCs.^{11–15}

En el año 2000, Seigo Ito y colaboradores introdujeron por primera vez una capa compacta en la fabricación de DSSCs. Aplicaron una película delgada de TiO_2 (entre 200 y 300 nm de espesor) utilizando el método de “*Doctor Blade*”, con el objetivo de disminuir la recombinación de carga en la superficie del sustrato FTO. Observaron que la incorporación de la capa compacta aumenta el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) en las celdas.²⁵

En el año 2003, Petra J. Cameron y Laurence M. Peter depositaron capas compactas de TiO_2 sobre FTO empleando el método de rocío pirolítico (entre 56 y 118 nm de espesor). Introdujeron por primera vez el uso de los decaimientos de voltaje para estudiar el efecto de la capa compacta en el proceso de recombinación entre el sustrato (FTO) y el par redox. Los resultados mostraron que la capa compacta es excelente para prevenir la reacción inversa de los electrones con iones triioduro en el electrolito en condiciones de cortocircuito, pero está limitada en condiciones de circuito abierto por acumulación de electrones en la superficie de la capa compacta.¹²

En el año 2005, de nuevo, Petra J. Cameron y Laurence M. Peter utilizaron el método de rocío pirolítico para depositar capas compactas de TiO_2 sobre un sustrato (FTO). Demostraron tanto teórica como experimentalmente la influencia de la capa compacta en parámetros como el tiempo de vida (o recombinación). También remarcan la importancia del uso de la capa compacta a bajas intensidades de iluminación. Adicionalmente, demostraron que un indicador de la inhibición del proceso de recombinación en la interfaz FTO/electrolito, es el aumento del tiempo en el decaimiento de voltaje de circuito abierto, después de apagar la iluminación.¹⁰

En el año 2012, Hongsik Choi y colaboradores depositaron una capa compacta de TiO_2 sobre un sustrato (FTO) mediante hidrólisis de solución acuosa de TiCl_4 , con el fin de evitar la recombinación de carga en la interfaz entre el sustrato y el electrolito. Se encontró que el espesor óptimo de la capa compacta era de 25 nm, obteniendo un aumento de 24% en la eficiencia de conversión de energía, en comparación con la celda que no tenía capa compacta.²⁶

En el año 2014, Yichen Zheng y colaboradores¹³ depositaron capas compactas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio (FTO) mediante los métodos de recubrimiento por inmersión (entre 100 y 300 nm de espesor) y recubrimiento por pulverización térmica (entre 0 y 15 nm de espesor). Los resultados mostraron efectos consistentes del espesor y de la estructura de las capas compactas de TiO_2 en el rendimiento de las DSSCs.

En teoría, la capa compacta puede estar formada por otros tipos de óxidos metálicos (MgO , ZnO , Al_2O_3 y Nb_2O_5), los cuales tienen límites en la banda de conducción con valores más altos que el TiO_2 , creando una barrera para la colección eficiente de los electrones fotogenerados.²⁷ Sin embargo, el rendimiento de estos óxidos también depende de su capacidad de protonación-desprotonación de la superficie de la película nanoestructurada de TiO_2 , lo cual mejora la adsorción del colorante.²⁸

Como puede observarse, se han realizado diversos trabajos, en los cuales se han incorporado capas compactas en DSSCs empleando técnicas distintas. Sin embargo, hasta donde sabemos no hay un estudio definitivo sobre el efecto que tiene utilizar capas compactas con diferente morfología (obtenidas por diferentes tipos de depósito) y su espesor (número de depósitos) sobre las propiedades fotovoltaicas de las celdas. Es por ello, que en este trabajo se pretende

analizar el efecto que tiene el incorporar capas compactas de TiO_2 obtenidas mediante las técnicas de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión, en las propiedades fotovoltaicas de las DSSCs.

Capítulo 3

Métodos de preparación y caracterización de materiales y dispositivos

En este capítulo se describe la metodología empleada para realizar depósitos de capas compactas de TiO_2 mediante los métodos de rocío pirolítico¹¹ y recubrimiento por inmersión,²⁶ así como su caracterización. Adicionalmente, se describe el procedimiento utilizado para la fabricación y caracterización de DSSCs.

3.1 Depósito de capa compacta de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico

El primer paso consistió en cortar unos sustratos FTO con dimensiones de 1.5 cm x 2 cm, utilizando un cortador tipo Fletcher. Posteriormente, se limpiaron por baños ultrasónicos, empleando tres solventes distintos: una mezcla de agua desionizada y jabón, etanol y acetona, por un tiempo de 15 minutos cada uno. Después del lavado, los sustratos se sometieron a un tratamiento térmico bajo una temperatura de 500 °C durante una hora, para eliminar la materia orgánica de la superficie del FTO.

Por otro lado, en un matraz aforado de 100 mL se preparó una solución 0.45 M de Titanio(IV)-bis(acetilacetionato) diisopropóxido (Sigma Aldrich, 75% en isopropanol) en alcohol etílico absoluto (Sigma Aldrich, 99.5% de pureza), de acuerdo a lo indicado en la literatura.^{10,12}

El depósito de la capa compacta se llevó a cabo sobre una parrilla eléctrica de alta temperatura, conectada a un controlador *programme controller PR 5-3T*, en una campana de extracción. En la superficie de la parrilla se acomodaron los sustratos previamente lavados, sobre los cuales se colocó una placa de vidrio para delimitar la zona de depósito (ver Figura 3.1). Después, la parrilla se calentó a 450 °C (temperatura de depósito).

La solución de titanio se vertió en un aerógrafo de acción simple, un dispositivo utilizado para llevar a cabo la atomización de la solución de titanio sobre los sustratos FTO, el cual se

conectó a la llave de suministro de aire comprimido que se encuentra dentro de la campana de extracción. Controlando el flujo de aire, se fijó una presión de salida del aerógrafo de 30 psi (ver Figura 3.2).

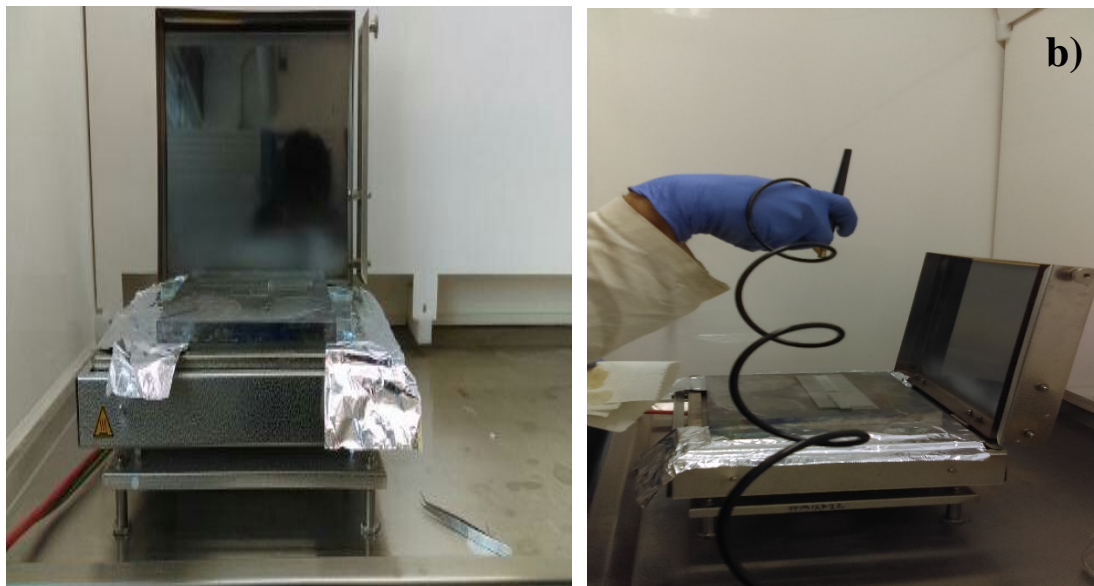


Figura 3.1. a) Parrilla eléctrica de alta temperatura y b) aplicación de la capa compacta de TiO_2 sobre los sustratos FTO.

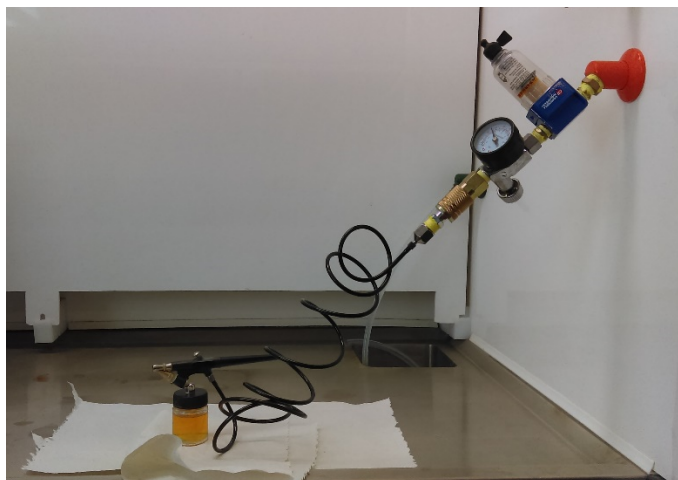


Figura 3.2. Aerógrafo de acción simple con la solución de Titanio(IV)-bis(acetilacetonato) diisopropóxido, calibrado a una presión de 30 psi.

El aerógrafo se colocó por arriba de la superficie de calentamiento, manteniendo una distancia vertical de 22 cm entre los sustratos y la boquilla de pulverización. A continuación, se llevó a cabo el depósito por atomización de la solución, moviendo lateralmente el

aerógrafo (teniendo cuidado de no modificar la altura del aerógrafo) para realizar el depósito de la capa compacta sobre todos los sustratos. Se hicieron depósitos con diversos números de aplicaciones: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 y 20, considerando un tiempo de 5 segundos por aplicación y 10 segundos entre cada una de ellas (ver Figura 3.3).²⁹



Figura 3.3. Esquema representativo de las condiciones experimentales empleadas para realizar depósitos de capa compacta de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico.

Después, los sustratos se sometieron a un tratamiento térmico bajo una temperatura de 500 °C durante una hora en condiciones ambientales, utilizando la misma parrilla donde se llevó a cabo el depósito de la capa compacta. Una vez obtenidas las capas compactas de TiO_2 , se caracterizaron mediante los métodos de espectroscopía Raman, perfilometría, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido.

3.1.1 Características del método de depósito por rocío pirolítico

En el método de depósito por rocío pirolítico, los parámetros del proceso, como la solución precursora, la atomización de la solución precursora, el transporte de aerosoles y la descomposición del precursor son muy importantes al estudiar la estructura, la morfología y la cristalinidad de las películas delgadas.²⁹ Cada una de estas etapas se ajusta de acuerdo con las características químicas y físicas finales del material objetivo; estos ajustes y la elección de materiales/procesos en cada etapa afectan el resto de las etapas, hasta cierto punto. Por lo tanto, en la primera etapa, la composición química de la solución precursora tiene que

involucrar uno o más compuestos que den, después de la etapa de pirólisis, la composición química requerida. La selección del disolvente limita la concentración máxima del compuesto precursor en la solución y determina la mejor opción para el proceso de generación/transporte de aerosol, la temperatura y la velocidad de síntesis. En la segunda etapa, la distribución del tamaño de las gotas de aerosol, determinada por el mecanismo de generación de aerosol, establece las características morfológicas del material final producido, así como el rango adecuado de temperaturas de síntesis. La naturaleza del gas portador y la velocidad de flujo propician o reducen la probabilidad de una interacción reactiva con el compuesto precursor. Durante la pirólisis del aerosol, se llevan a cabo diferentes pasos:

- a) En el primer paso, una solución acuosa precursora se convierte en aerosol mediante una boquilla de pulverización y se produce la evaporación del disolvente.
- b) En este paso, la vaporización del disolvente conduce a la formación de precipitado a medida que las gotas se acercan al sustrato.
- c) La pirólisis del precipitado ocurre sucesivamente antes de que el precipitado alcance el sustrato.
- d) Cuando el precipitado alcanza el sustrato, se produce la nucleación y el crecimiento de películas delgadas de óxido metálico sobre el sustrato.
- e) Finalmente, el crecimiento de los núcleos conduce a la formación de una capa delgada continua de óxido metálico.

3.2 Depósito de capa compacta de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión

En la etapa inicial, se siguió el mismo procedimiento para el corte y el lavado de los sustratos FTO descrito en la sección anterior, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C durante una hora. A continuación, a los sustratos se les colocó cinta Kapton, para delimitar la zona de depósito.

Por otro lado, en un matraz aforado de 50 mL se preparó una solución 2 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4 , Honeywell Fluka, 99% de pureza) en agua desionizada ($\rho > 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), en una atmósfera inerte (caja de guantes mBraun), debido a que el compuesto reacciona exotérmicamente con la humedad del ambiente, calentando la solución mientras se prepara. Este calentamiento debe evitarse ya que, incluso a temperatura ambiente, el TiCl_4 se oxida

en TiO_2 . Debido a esto, el TiCl_4 se añadió lentamente al agua desionizada (temperatura menor a $10\text{ }^\circ\text{C}$) en un baño de hielo, mientras se agitaba con un agitador magnético. Al finalizar, la disolución se mantuvo en refrigeración, hasta el momento en que se utilizó.³⁰

Para el depósito de las capas compactas sobre los sustratos FTO, en un recipiente de vidrio con agua fría (temperatura menor a $10\text{ }^\circ\text{C}$), se preparó una solución 40 mM de TiCl_4 , a partir de la solución 2 M previamente elaborada.

El depósito se llevó a cabo en un termocirculador (modelo: CTC-A80, Ayspel), empleando agua purificada como medio de calentamiento. El equipo se programó a una temperatura de $74.4\text{ }^\circ\text{C}$, calibrándolo para que la temperatura de la solución de TiCl_4 en el contenedor se mantuviera en $70\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de depósito). Cuando la solución alcanzó la temperatura indicada, se introdujeron los sustratos FTO; posteriormente se comenzó a tomar el tiempo de depósito de la capa compacta (ver Figura 3.4). Dicho depósito se llevó a cabo con una sola inmersión de los sustratos FTO en la solución, tomando como control, diversos tiempos de depósito: 5, 10, 15, 20, 40 y 60 minutos. Después de haber terminado el tiempo de depósito, los sustratos fueron extraídos de la solución con ayuda de unas pinzas, se les retiró la cinta Kapton y se enjuagaron con agua desionizada. No se tomó control de los tiempos de inmersión ni de extracción, sin embargo, estos tiempos nunca excedieron los 10 segundos. Posteriormente, los sustratos se sometieron a un tratamiento térmico bajo una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. Una vez obtenidas las capas compactas de TiO_2 , se caracterizaron mediante los métodos de espectroscopía Raman, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido.



Figura 3.4. Sistema utilizado para llevar a cabo el depósito de la capa compacta de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión.

3.2.1 Características del método de depósito por inmersión

En el método de depósito por inmersión, el sustrato se sumerge en la solución para la formación efectiva del material. Una vez que se deposita el material, el solvente se puede eliminar por evaporación, dando como resultado una película con un determinado espesor. Dicho espesor se controla mediante una competencia entre distintas fuerzas:³¹

1. Arrastre viscoso hacia arriba sobre el líquido por el sustrato en movimiento.
2. Fuerza de gravedad.
3. Fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco cóncavo curvo.
4. Fuerza de inercia del líquido de la capa límite que llega a la región de depósito.
5. Gradiente de tensión superficial.

3.3 Métodos de caracterización para capas compactas de TiO₂

3.3.1 Espectroscopía micro-Raman

Esta técnica se utilizó para determinar los modos vibracionales de las capas compactas de TiO₂ previamente fabricadas, utilizando un microscopio Raman, marca HORIBA-JOBINYVON, modelo LabRAM-HR, empleando un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632.8 nm.

El efecto Raman se puede definir como una dispersión inelástica de la luz por la materia. Cuando la luz monocromática es dispersada por la materia, surgen dos tipos de interacción y resultan en dos tipos distintos de luz dispersada. Un tipo de interacción no involucra transferencia de energía entre la luz del fotón incidente y las moléculas de la materia, por lo cual, el fotón dispersado tendrá la misma energía, o frecuencia, que la luz incidente. Este tipo de dispersión es elástica por naturaleza y se conoce como dispersión Rayleigh. El segundo tipo de interacción involucra intercambio de energía entre el fotón incidente y las moléculas del material, debido a esto, el fotón dispersado tendrá una energía, o frecuencia diferente, que es igual a la suma o diferencia entre la frecuencia del fotón incidente y la frecuencia natural de las especies activas cinéticamente o excitadas térmicamente en el material. Este tipo de dispersión es inelástica por naturaleza y se denomina dispersión Raman. En el espectro de la radiación dispersada, las nuevas frecuencias se denominan líneas Raman, que,

en conjunto, constituyen un espectro Raman. Las líneas Raman con frecuencias menores que la frecuencia incidente son conocidas como líneas Stokes, y aquellas con frecuencias mayores que la incidente se denominan líneas anti-Stokes.³²

En la Figura 3.5 se muestra un esquema de un equipo Raman. Generalmente, el instrumento consiste en seis partes principales: una fuente de excitación de luz, un sistema óptico, un microscopio óptico, un espectrofotómetro, un detector y una unidad de adquisición de datos.

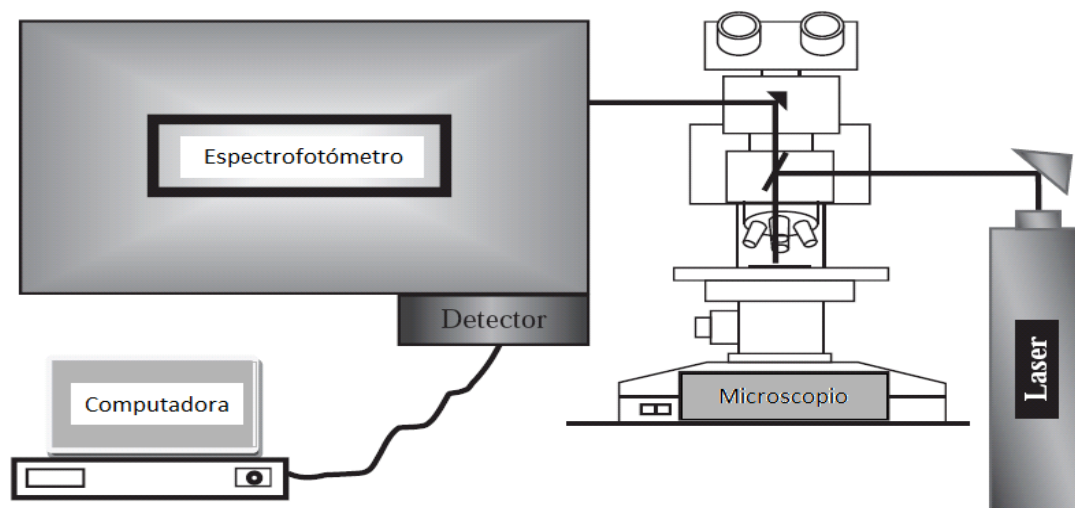


Figura 3.5. Representación esquemática de un equipo micro-Raman³³

La fuente de excitación de luz siempre es un láser, que puede ser monocromático o sintonizable. Los microscopios ópticos se usan para enfocar la luz del láser sobre la muestra, colectar la luz retrodispersada, mandarla al espectrofotómetro y definir los ejes cartesianos para el experimento. Las etapas de movimiento del microscopio (con tamaño de paso de micras o submicras) se utilizan ampliamente para conducir experimentos de mapeo Raman. Con un microscopio óptico tradicional, la resolución espacial de la técnica estará limitada por el área del punto (*spot*) del láser que interactúa con la muestra. El arreglo óptico confocal se utiliza para aumentar la resolución espacial.³³

El espectrofotómetro se utiliza por dos razones: la primera es separar la luz dispersada Rayleigh de la señal Raman (rechazando la luz Rayleigh), empleando un filtro de rechazo de banda (*notch*) holográfico, un filtro de borde o un monocromador. Los filtros de rechazo de

banda garantizan la colección de líneas Stokes y anti-Stokes, mientras que los filtros de borde solamente permiten la colección de líneas Stokes. La segunda razón por la cual se utiliza el espectrofotómetro es para analizar la señal óptica colectada, que se lleva a cabo por la dispersión de luz incidente de acuerdo con su longitud de onda.

Los detectores pueden ser de un solo canal o de varios canales. Los detectores de un solo canal (tubos fotomultiplicadores) leen una longitud de onda a la vez, su principal desventaja es que tienen una sensibilidad baja, por lo que requiere mucho tiempo para adquirir un espectro. Los detectores multicanal son sensibles a la luz y registran una amplia gama de longitudes de onda al mismo tiempo, tienen la capacidad de grabar casi todos los fotones impactantes de la luz colectada.

La unidad de adquisición de datos es simplemente una computadora que interactúa con el detector para almacenar, mostrar y manipular los datos.³³

3.3.2 Perfilometría

Esta técnica se empleó para determinar el espesor de las capas compactas de TiO_2 , utilizando un perfilómetro, marca Veeco (Bruker), modelo *DEKTAK 150*. Se usó una punta de diamante de 12.5 μm de radio, con la cual se pueden medir espesores con una resolución de 1 nm.

En perfilometría, se utiliza una punta fina de tungsteno o de diamante, la cual rastrea la superficie de la muestra. La punta se desplaza verticalmente debido a irregularidades en la superficie, convirtiéndose 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.³⁴

3.3.3 Microscopía de fuerza atómica

Esta técnica se utilizó para observar las diferencias morfológicas (topográficas) de las capas compactas que fueron elaboradas por los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por

inmersión, empleando un microscopio de fuerza atómica Dimension Edge, marca Bruker Nano Surfaces.

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés “*Atomic Force Microscopy*”) es una técnica utilizada en los laboratorios para obtener imágenes, casi a nivel de resolución atómica. La imagen se crea al cuantificar las fuerzas entre una sonda y la superficie de alguna muestra.

Un microscopio de fuerza atómica amplifica la imagen de una muestra, utilizando una sonda hecha de silicio o de nitruro de silicio. En un extremo de la sonda, se fabrica una punta muy afilada (alrededor de 100 a 200 μm de largo y de 20 a 60 nm de radio de curvatura). El instrumento se basa en el principio de que, cuando la punta y la muestra se encuentran separadas por una distancia muy corta, se desarrollan potenciales interatómicos entre los átomos de la punta y los de la superficie de la muestra. A medida que la punta se mueve a través de la superficie, los potenciales interatómicos ocasionan que la sonda se desplace hacia arriba o hacia abajo, dependiendo de la diferencia en la altura de la superficie. Un cristal piezoeléctrico es el responsable de este desplazamiento, haciendo que la sonda mantenga una flexión constante. Un láser es reflejado constantemente desde la parte superior de la sonda hacia un fotodetector sensible a la posición (ver Figura 3.6). El láser detecta la curva que se produce en la sonda y calcula su posición real. Por lo tanto, se registra una imagen topográfica tridimensional de la superficie bajo una fuerza constante aplicada, sin causar daño alguno en la muestra analizada.^{35,36}

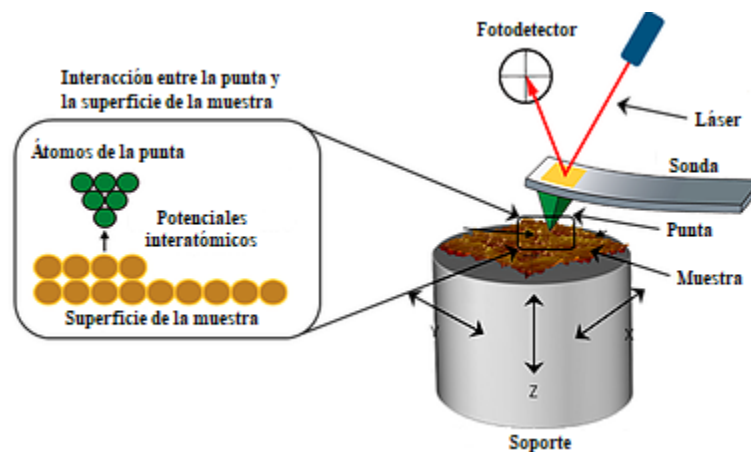


Figura 3.6. Representación esquemática de un microscopio de fuerza atómica.

Modos de operación del microscopio de fuerza atómica

Modo de contacto

En este modo, la punta hace contacto físico con la muestra y se arrastra a través de la superficie. Durante la exploración, se mantiene una curvatura constante en la sonda, la cual corresponde a un desplazamiento de la punta igual a z_t , en relación a su posición inicial. De esta forma, se mapea la superficie de la muestra, asumiendo que el movimiento de la sonda corresponde directamente a un cambio en la topografía de la muestra.

Existen ciertos inconvenientes asociados con este modo de operación, tales como: (i) la posibilidad de contaminación de la superficie y (ii) la combinación de la fuerza normal y la fuerza lateral creadas al arrastrar la punta a través de la muestra, resulta en altas tensiones de contacto, que pueden dañar la muestra o la punta.

Modo de no contacto

Este modo funciona con una mayor separación entre la punta y la superficie, sin estar en contacto directo con la muestra. La sonda oscila sobre la superficie de la muestra con una pequeña amplitud, cerca de su frecuencia de resonancia (alrededor de 100 kHz). Los inconvenientes asociados con este modo son: (i) la combinación de fuerzas de van der Waals débiles y de constantes de resorte grandes, hace que la señal sea pequeña, causando velocidades de exploración más lentas. (ii) La resolución lateral es más baja que en el modo de contacto, debido a la separación entre la punta y la muestra.

Modo de repiqueteo

En este modo de operación, la resolución es similar a la del modo de contacto, pero las fuerzas aplicadas son menores. La sonda oscila cerca de su frecuencia de resonancia, con una amplitud de oscilación que varía de 20 a 200 nm, siendo mucho mayor que en el modo de no contacto. La punta hace contacto con la superficie por un periodo muy corto en cada ciclo de oscilación. Cuando la punta se acerca a la superficie, fuerzas como la de van der Waals,

interacciones dipolo-dipolo, fuerzas electrostáticas, etc., actúan sobre la sonda y conducen a una disminución en la amplitud de la oscilación.

Los microscopios de fuerza atómica son muy utilizados en distintas áreas de la ciencia.^{37–39} En general, el desarrollo de microscopios con sonda de barrido ha puesto a disposición técnicas que permiten detectar o medir cargas, constantes dieléctricas y espesores de películas de capas aislantes.⁴⁰ Estas técnicas facilitan la medición directa de potenciales eléctricos en materiales dieléctricos, de manera análoga a las técnicas diseñadas para la medición de potencial eléctrico en monocapa. Por ejemplo, el microscopio de potencial eléctrico de barrido (SEPM, por sus siglas en inglés “*Scanning Electric Potential Microscope*”) mapea la variación espacial y la diferencia de energía potencial entre una punta y una muestra, las cuales surgen de distribuciones de carga no uniformes, así como de variaciones de la función trabajo en la superficie.⁴¹

Un dato importante que se puede obtener mediante microscopía de fuerza atómica es la rugosidad, la cual indica el grado de irregularidades que tiene la superficie de una muestra. La rugosidad se puede caracterizar por varios parámetros (de altura, de longitud de onda, y de espaciado). Uno de los parámetros de altura utilizado para indicar la rugosidad de una superficie es la rugosidad media cuadrática (RMS, por sus siglas en inglés “*root mean square*”), R_q , la cual se define como el promedio cuadrático de las desviaciones del perfil de rugosidad desde la línea media a lo largo de la longitud de evaluación. Este parámetro se calcula usando la siguiente expresión

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2 dx} \quad \text{ecuación 1}$$

donde L es la longitud de evaluación.⁴²

Otro parámetro empleado para describir la rugosidad de una superficie es el factor de rugosidad, el cual se define como la relación entre el área de la topografía determinada por cualquier técnica de medición, y el área proyectada de la topografía.

En este trabajo se utilizó un microscopio de fuerza atómica para observar los cambios en la topografía de las capas compactas de TiO_2 , depositadas por los métodos de rocío pirolítico y

recubrimiento por inmersión. Adicionalmente, se obtuvieron los valores de rugosidad media cuadrática de las capas compactas.

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica se utilizó para complementar el análisis realizado por microscopía de fuerza atómica y, de esta manera, dar una mejor descripción sobre las características morfológicas (topográficas) de las capas compactas que fueron elaboradas por los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión. Se empleó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución JSM7800F Schottky Field Emission Scanning Electron (JEOL, Tokio, Japón). Adicionalmente, se empleó la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*”) para analizar algunas muestras y confirmar la presencia de los elementos que conforman la capa compacta (Ti y O) sobre el sustrato FTO.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés “*Scanning Electron Microscopy*”) consta de un microscopio, el cual utiliza haces de electrones como fuente de radiación para analizar materiales a una escala microscópica.

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, aportando información morfológica del material analizado. Está compuesto por un cañón de electrones, un sistema de lentes condensadoras, aperturas, lentes objetivo, detectores, porta muestras, y un sistema de bombeo (ver Figura 3.7). La fuente de electrones produce un haz primario, el cual es enfocado por lentes electromagnéticas para explorar la superficie de una muestra mediante un barrido línea por línea.⁴³

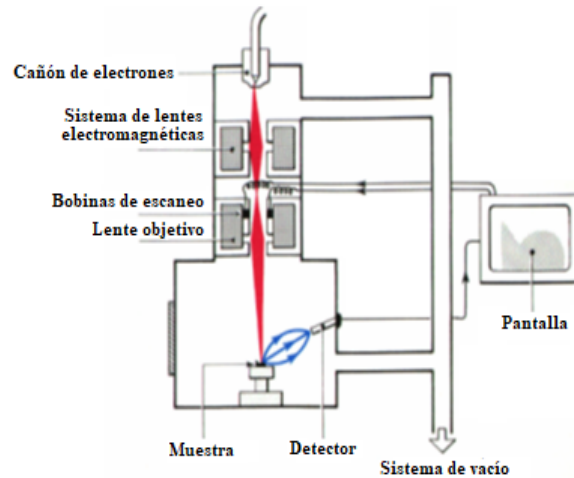


Figura 3.7. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, las interacciones entre los electrones del haz y los átomos de algún sólido forman varias señales, tales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia. Estas señales se forman simultáneamente, y pueden ser colectadas por diferentes detectores (ver Figura 3.8).⁴³

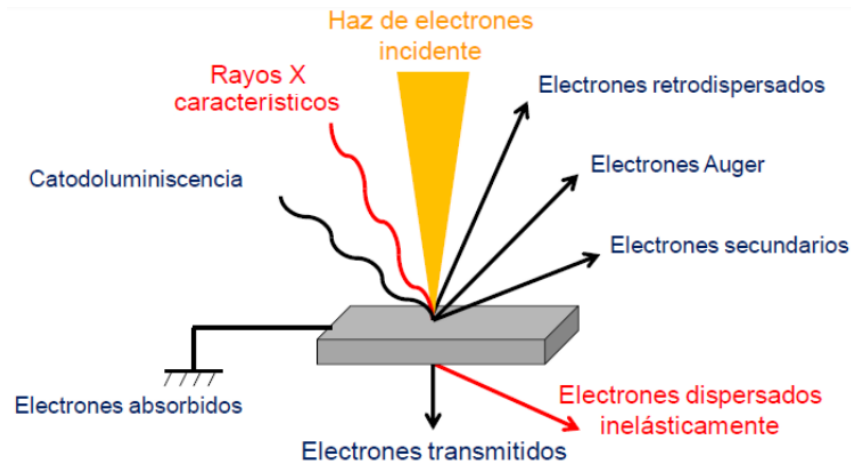


Figura 3.8. Diagrama esquemático de los tipos de señales producidas por la interacción entre el haz de electrones y un sólido.

Los electrones secundarios son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas por las interacciones inelásticas del haz de electrones. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV) y permiten obtener las imágenes de la morfología superficial de la muestra.

Los electrones retrodispersados son los electrones dispersados elásticamente (un electrón dispersado elásticamente es aquel que ha cambiado su dirección sin perder su energía cinética) que salen del sólido con una energía similar a la del haz de electrones.

Los rayos X son un resultado de la dispersión inelástica. Una vacancia creada en una capa atómica de un orbital interno de un átomo, por la irradiación del haz de electrones, se llena por un electrón de una capa externa de alta energía. La diferencia de energía entre las capas produce los rayos X. Como los niveles de energía están bien definidos y dependen de cada átomo, el valor de energía de los rayos X es único y, por lo tanto, característico. Cuando son absorbidos por un electrón de una capa superior, este electrón se desprende del átomo formando los llamados electrones Auger (en honor a su descubridor), los cuales también tienen una energía característica del átomo del que provienen.⁴³

Hay dos tipos de cañón de electrones: el termo-iónico y el de emisión de campo. En el primero los electrones son emitidos por el calentamiento de un filamento de tungsteno y acelerados hacia un ánodo, formando un haz divergente que emerge por una apertura en el centro del ánodo. En el cañón de emisión de campo, un campo eléctrico intenso (10^9 Volts/m) extrae electrones de un filamento metálico, y opera a menores temperaturas que las registradas para la emisión termoiónica. El cañón de electrones se encuentra ubicado en la parte superior de la columna del SEM.

Las lentes electromagnéticas son bobinas de cobre que, al pasarles una corriente eléctrica, producen un campo magnético en su parte central, desviando en trayectorias circulares el haz de electrones, generando una trayectoria en forma de espiral. El valor de intensidad del campo magnético determinará el radio del movimiento circular y, por lo tanto, determinará el enfoque del haz a un punto convergente. Por otro lado, la lente objetiva (o lente de enfoque) permite que el haz de electrones se enfoque sobre la muestra.

Los microscopios electrónicos operan en alto vacío (10^{-5} Torr) para evitar que las moléculas del aire dispersen el haz de electrones y las señales generadas. El sistema de vacío está compuesto regularmente por una bomba rotatoria y una bomba difusora. La primera permite evacuar grandes cantidades de aire de la cámara del microscopio, alcanzando vacíos de 10^{-4} Torr, y la segunda, incrementa el vacío al promover la difusión de aire en aceite, alcanzando un vacío de 10^{-6} Torr.

El microscopio electrónico puede estar equipado con diversos detectores, tales como: el detector de electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés “*Secondary Electron Image*”), el detector de electrones retrodispersados (BEI, por sus siglas en inglés “*Backscattered Electron Image*”), el cual permite obtener imágenes de topografía con contrastes de composición, y el detector de energía dispersiva (EDS), el cual colecta los rayos X generados en la muestra.

La calidad de la imagen obtenida por SEM depende de la cantidad de electrones secundarios colectados, además de un enfoque adecuado del haz incidente y de la velocidad de barrido.

3.4 Fabricación de DSSCs

La fabricación de las DSSCs se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita en la literatura, la cual, se describe brevemente a continuación.^{8,24,44}

Depósito de capa mesoporosa de TiO₂

Para fabricar la película nanoestructurada, se utilizó una pasta comercial de TiO₂ (18NRT, Dyesol). El depósito se realizó mediante la técnica de serigrafía, sobre las capas compactas previamente elaboradas. A continuación, los sustratos se sometieron a un tratamiento térmico bajo una temperatura de 500 °C durante una hora, para eliminar residuos orgánicos y los solventes presentes en la pasta, así como para generar vacancias de oxígeno en el TiO₂ y mejorar la adsorción del colorante. El tratamiento térmico también sirve para generar contacto eléctrico con la capa compacta o con el sustrato FTO.

Sensibilización de la película nanoestructurada de TiO₂

En un matraz aforado de 25 mL se preparó una solución 0.3 mM del colorante Z907 (cis-bis (isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) (4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl) ruthenium (II) en una mezcla de acetonitrilo (CH₃CN, Sigma Aldrich, 99.9wt%)/terbutanol (Sigma Aldrich, 99% de pureza), en una relación 50:50 (v/v). El matraz se cubrió con papel aluminio para evitar la degradación del colorante.

Las películas nanoestructuradas de TiO_2 previamente depositadas, después del tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$, se mantuvieron a una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar cualquier rastro de agua. Posteriormente, se sumergieron en la solución de colorante durante 16 horas, sensibilizando así las películas en el rango visible del espectro solar. Los electrodos sensibilizados se lavaron en la misma mezcla de solventes acetonitrilo-terbutanol, con la finalidad de eliminar el exceso de colorante que no fue adsorbido en la superficie de las películas de TiO_2 .

Preparación del contraelectrodo

El contraelectrodo está formado por un sustrato FTO con un recubrimiento de platino (Pt). El procedimiento para la fabricación de los contraelectrodos se describe a continuación: se barrenó un agujero sobre los sustratos de vidrio FTO, empleando una broca de 1/32'' de diámetro (con ayuda de un taladro Dremel-3000). Posteriormente, se limpiaron con baños ultrasónicos, empleando tres solventes distintos: una mezcla de agua desionizada y jabón, etanol y acetona, por un tiempo de 15 minutos cada uno. Después del lavado, los sustratos se sometieron a un tratamiento térmico bajo una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, para eliminar la materia orgánica de la superficie del FTO. Después de haber terminado el tratamiento, se depositó una capa (aproximadamente 100 nm de espesor) de platino, a partir de una solución de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , Sigma Aldrich, 8wt%) 5mM en 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Sigma Aldrich, 99.84wt%), esparciendo dos gotas de la solución de manera homogénea en la superficie del FTO. Finalmente, los sustratos se sometieron a un tratamiento térmico bajo una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante media hora, para mejorar la adhesión de platino con el FTO y para eliminar cualquier residuo orgánico.⁸

Preparación del electrolito

El electrolito se preparó a partir de 0.6 M de yoduro 1-butil-3-metilimidazol ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{IN}_2$, Sigma Aldrich, 99 wt%) y 0.3 M de yodo (I_2 , Sigma Aldrich, 99.99 wt%) en 50 mL de acetonitrilo (CH_3CN , Sigma Aldrich, 99.9wt%)/valeronitrilo ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, Sigma Aldrich, 99.5wt%), en una relación 85:15 (v/v).

Armado de Celdas

Los electrodos (fotoelectrodo y contraelectrodo) fueron ensamblados en una configuración de emparedado, como se muestra en la Figura 3,9, usando cuatro tiras de sellador polimérico de un espesor de 60 micras (marca Surlyn) como espaciador y para sellar los electrodos por aplicación de temperatura y presión. En una parrilla se aplicó una temperatura de 210 °C durante 20 segundos para sellar las uniones de las tiras. Después, con ayuda de unas pinzas, se presionó la celda y se mantuvo 15 segundos sobre la parrilla (a 210 °C), hasta que el polímero se fundió y los dos electrodos quedaran sellados. Posteriormente, las celdas fueron llenadas con una solución electrolítica a través del agujero hecho en el contraelectrodo, empleando un sistema de vacío para lograr un llenado eficiente. Luego, se limpió la superficie del vidrio para remover cualquier residuo de la solución electrolítica. Finalmente, se selló el agujero con el sellador polimérico y una tapa de vidrio (cubreobjetos), aplicando una temperatura de 120 °C (con ayuda de un cautín) durante unos segundos en la superficie de la tapa de vidrio.

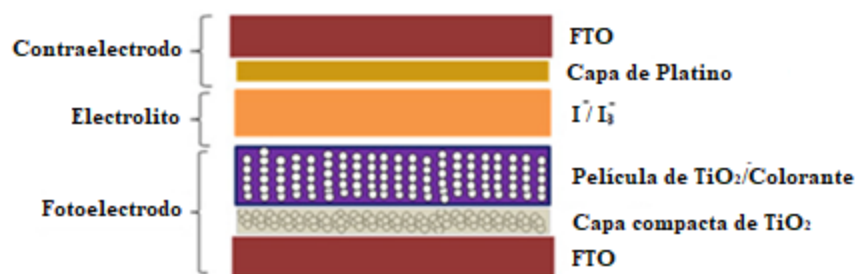


Figura 3.9. Representación esquemática de una DSSC con la incorporación de una capa compacta de TiO_2

3.5 Caracterización fotovoltáica de DSSCs

3.5.1 Curvas Densidad de Corriente-Voltaje ($J-V$)

La medición de las curvas densidad de corriente-voltaje se llevó a cabo empleando una unidad fuente y de medida (SMU, por sus siglas en inglés “*Source Meter Unit*”) Kethley 2400 y una lámpara LED de luz blanca calibrada para dar una intensidad de radiación aproximada de 100 mW/cm^2 (P_{in}). Es importante mencionar que no se utilizó un simulador solar para realizar la medición de las curvas $J-V$ en las celdas, por lo cual, los parámetros

fotovoltaicos podrían estar sobreestimados. Sin embargo, la comparación entre los parámetros obtenidos para las celdas de referencia (sin capa compacta) y las celdas con capas compactas de TiO_2 obtenidas por los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión son válidas, ya que las condiciones de medición se mantuvieron constantes para todas las celdas.

La medición se realiza aplicando una diferencia de potencial (voltaje) entre los electrodos de la DSSC y midiendo simultáneamente la corriente de respuesta (definida como positiva) bajo iluminación, generando una curva Densidad de corriente-Voltaje (J - V), como se muestra en la Figura 3.10. Donde la densidad de corriente se calcula dividiendo la corriente medida entre el área de iluminación durante la medición.

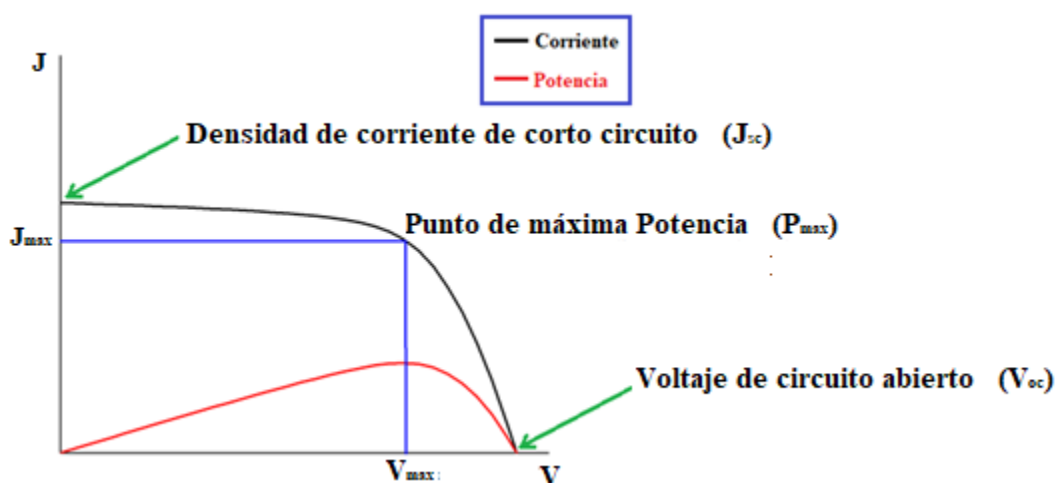


Figura 3.10. Ejemplo de una curva característica de densidad de corriente-Voltaje de una DSSC

Con base en la Figura 3.10, se puede definir:⁴⁵

- 1) Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), se obtiene cuando la celda está en condiciones de corto circuito o no tiene carga aplicada ($V = 0$).
- 2) Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), se obtiene cuando no fluye corriente eléctrica en las celdas ($J = 0$).

La potencia de la DSSC se calcula multiplicando la densidad de corriente por el voltaje aplicado, y se puede construir una gráfica de potencia con voltaje (P - V), curva roja en la

Figura 3.10. A partir de la curva J - 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 densidad de corriente y el voltaje es máximo (ver Figura 3.10).
- ii. Factor de llenado o de forma (FF), el cual indica qué tan ideal (cuadrada) es la curva J - V , se calcula por medio de la ecuación 2.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} \quad \text{ecuación 2}$$

Por lo general el FF tiene valores menores a la unidad y también puede expresarse en porcentaje.

- iii. Eficiencia de conversión energética (η), es el parámetro más importante de una celda, el cual está definido como

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{P_{in}} \right) * 100\% \quad \text{ecuación 3}$$

donde P_{in} es la potencia de la iluminación incidente (100 mW/cm^2).

A fin de mejorar la eficiencia de las celdas DSSC, es necesario maximizar los 3 parámetros fotovoltaicos: V_{oc} , J_{sc} y FF .

Analizando los parámetros previamente mencionados se puede evaluar la contribución de la capa compacta en la eficiencia de fotoconversión de las DSSCs.

3.5.2 Decaimientos de voltaje

Esta técnica se utiliza para estudiar los procesos de recombinación en las DSSCs.

La medición de los decaimientos de voltaje se obtuvo empleando una lámpara LED de luz blanca calibrada para dar una intensidad de radiación de 100 mW/cm^2 (P_{in}). La señal de voltaje proveniente de la celda es amplificada y enviada a un osciloscopio, donde puede observarse gráficamente cómo varía el valor del voltaje con el paso del tiempo, después de apagar la iluminación.

Cuando se interrumpe la iluminación de una celda DSSC, en condiciones de circuito abierto, el exceso de electrones es eliminado por recombinación y la rapidez del decaimiento de voltaje puede estimarse ajustando un decaimiento exponencial de la forma

$$V = V_{oc} \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} \quad \text{ecuación 4}$$

Donde V_{oc} es el voltaje de circuito abierto de la celda antes de apagar la iluminación, t es el tiempo y τ el tiempo característico del decaimiento o constante de tiempo del decaimiento.

En ausencia de una capa compacta, la transferencia de electrones a través del sustrato provoca que el voltaje decaiga con mayor rapidez y típicamente cae a cero después de aproximadamente 10 segundos, como puede observarse en la Figura 3.11.

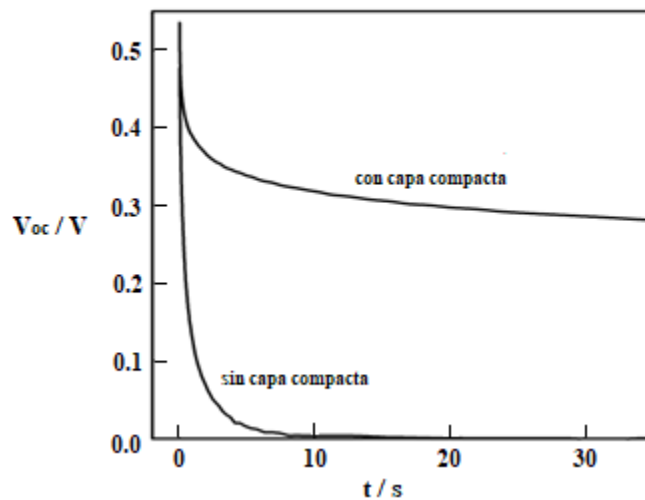


Figura 3.11. Comparación de los decaimientos de voltaje medidos en DSSCs con y sin capa compacta de TiO_2 .⁸

De esta manera, utilizando los gráficos de decaimiento de voltaje y la ecuación 4, se puede evaluar la efectividad que tiene la capa compacta (morfología y espesor) para bloquear la recombinación en la interfaz sustrato-electrolito. Donde, de acuerdo con lo reportado por P. Cameron y L. M. Peter,^{10,12} las constantes de tiempo más largas indican una mejor inhibición de la recombinación en la interfaz FTO/electrolito.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos sobre la caracterización de las capas compactas de TiO_2 fabricadas mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión. Adicionalmente, se analiza el comportamiento fotovoltaico de las celdas solares sensibilizadas por colorante, donde se incorporaron las capas compactas de TiO_2 , por medio de la medición de sus curvas J - V y decaimientos de voltaje.

4.1 Espectroscopía micro-Raman

El TiO_2 , en su fase cristalina anatasa, muestra seis modos activos en Raman ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$).^{46,47} Gupta y colaboradores sintetizaron nanopartículas de TiO_2 , las cuales fueron caracterizadas mediante espectroscopía Raman. Encontraron que las nanopartículas de TiO_2 tienen seis modos permitidos, los cuales aparecen en 143 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 397 cm^{-1} (B_{1g}), 516 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y 637 cm^{-1} (E_g).⁴⁶

En la Figura 4.1 se muestra un espectro Raman representativo de las películas mesoporosas de TiO_2 depositadas mediante el método de serigrafía. Los picos localizados en 147 cm^{-1} (E_g), 199 cm^{-1} (E_g), 401 cm^{-1} (B_{1g}), 518 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y 641 cm^{-1} (E_g) corresponden a los modos de vibración permitidos del TiO_2 en su fase cristalina anatasa.⁴⁶ Por otra parte, en la Figura 4.2 se muestran los espectros Raman de las capas compactas depositadas por el método de rocío pirolítico. Puede observarse que, en los espectros obtenidos con 1 y 2 aplicaciones para la formación de la capa compacta, la contribución del sustrato es grande, por lo que sólo se distingue un pico ubicado en 145 cm^{-1} (E_g). En los espectros de las capas compactas con 3, 4 y 5 aplicaciones se pueden observar dos picos adicionales, uno localizado en 520 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y el otro en 643 cm^{-1} (E_g). También, puede verse que la contribución del sustrato disminuye a medida que aumenta la cantidad de material depositado, indicando un posible incremento en el espesor de las películas. En los espectros Raman de las capas compactas con 10, 15 y 20 aplicaciones, se pueden observar picos correspondientes a seis modos vibracionales del TiO_2 en su fase cristalina anatasa, localizados en 145 cm^{-1} (E_g), 202

cm^{-1} (E_g), 400 cm^{-1} (B_{1g}), 520 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y 643 cm^{-1} (E_g), valores similares a los que se encuentran reportados en la literatura⁴⁶ y a los encontrados para la película mesoporosa de la Figura 4.1.

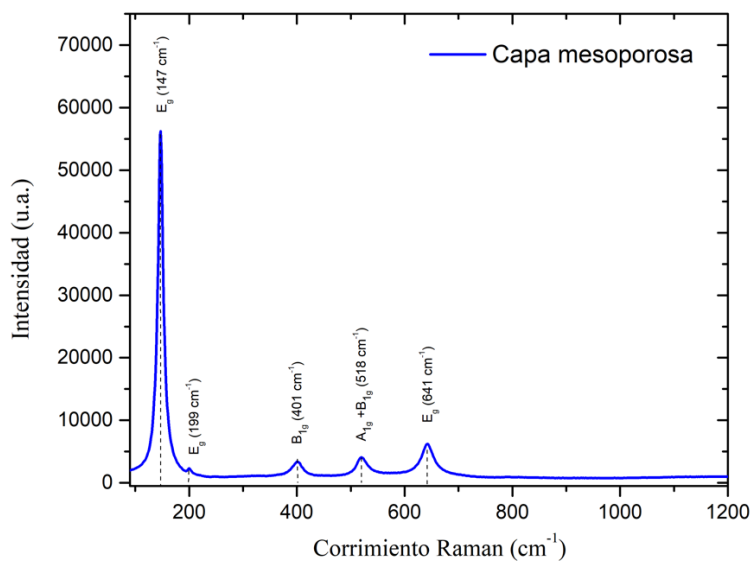
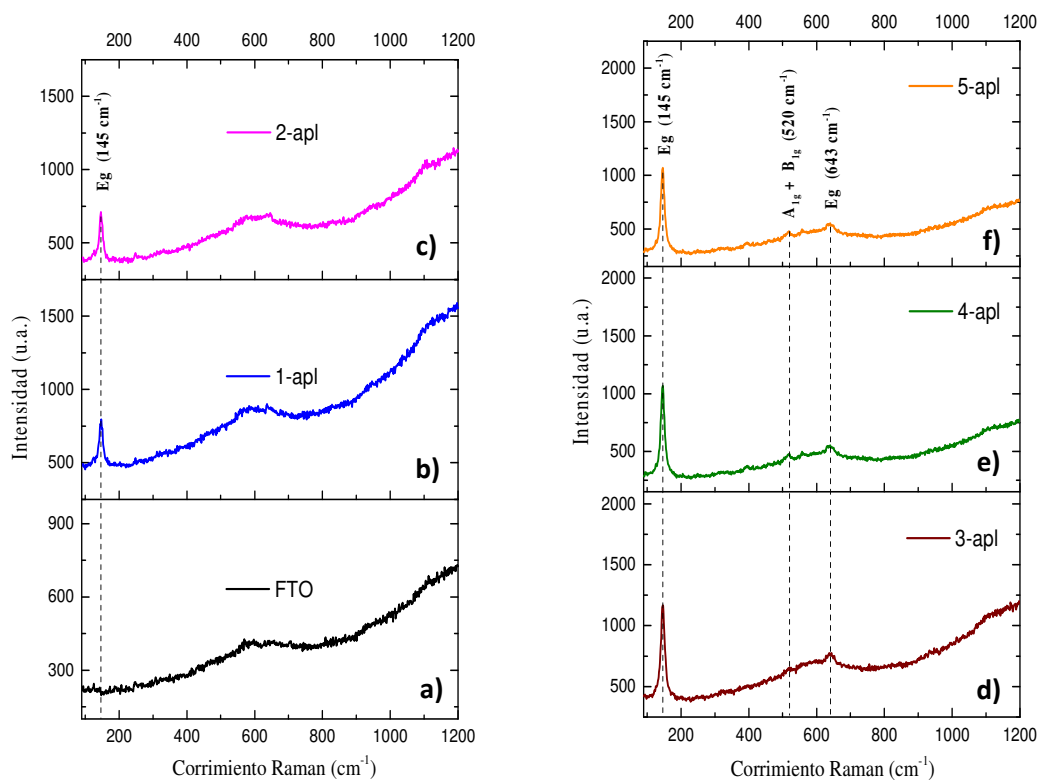


Figura 4.1. Espectro Raman representativo de las películas mesoporosas de TiO_2 utilizadas en la fabricación de DSSCs.



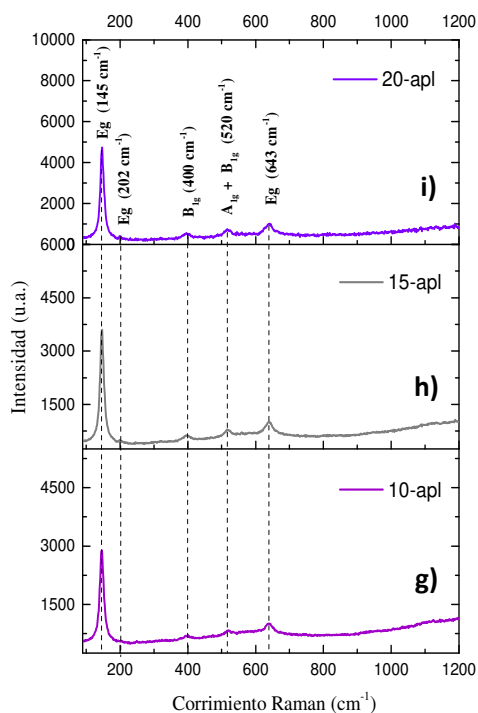


Figura 4.2. Espectros Raman de a) sustrato FTO y de las capas compactas de TiO₂ con b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5, g) 10, h) 15 y i) 20 aplicaciones, depositadas mediante el método de rocío pirolítico.

Por otro lado, en la Figura 4.3 se muestran los espectros Raman de las capas compactas depositadas sobre FTO, mediante el método de recubrimiento por inmersión. En los espectros de las capas compactas con 5 y 10 minutos de depósito, no se distingue alguna señal característica del TiO₂. Cuando el tiempo de depósito aumentó a 15 minutos, se observa un pico en 144 cm⁻¹ (E_g), pero no es una señal clara. En los espectros para las capas compactas fabricadas con 20, 40 y 60 minutos, el pico localizado en 144 cm⁻¹ (E_g) se hace cada vez más intenso, conforme aumenta el tiempo de depósito. En los espectros Raman obtenidos para las capas compactas depositadas por el método de inmersión solamente se observa un pico, localizado en 144 cm⁻¹ (E_g), que pertenece a la capa compacta de TiO₂, esto sugiere que la cantidad de material depositado sobre el sustrato FTO es mucho menor a la que se obtiene por el método de rocío pirolítico. Esto indica que las películas son muy delgadas (poco TiO₂ depositado), en comparación con las fabricadas por rocío pirolítico y, por otro lado, que la señal registrada en el detector pertenece principalmente al sustrato.

Es de hacerse notar que los modos permitidos para todas las películas de TiO₂ (capas compactas y capa mesoporosa) en las Figuras 4.1-4.3, coinciden con los observados en el

trabajo de Zheng y colaboradores,¹³ donde se estudiaron capas compactas de TiO₂ obtenidas por el método de inmersión y por ALD.

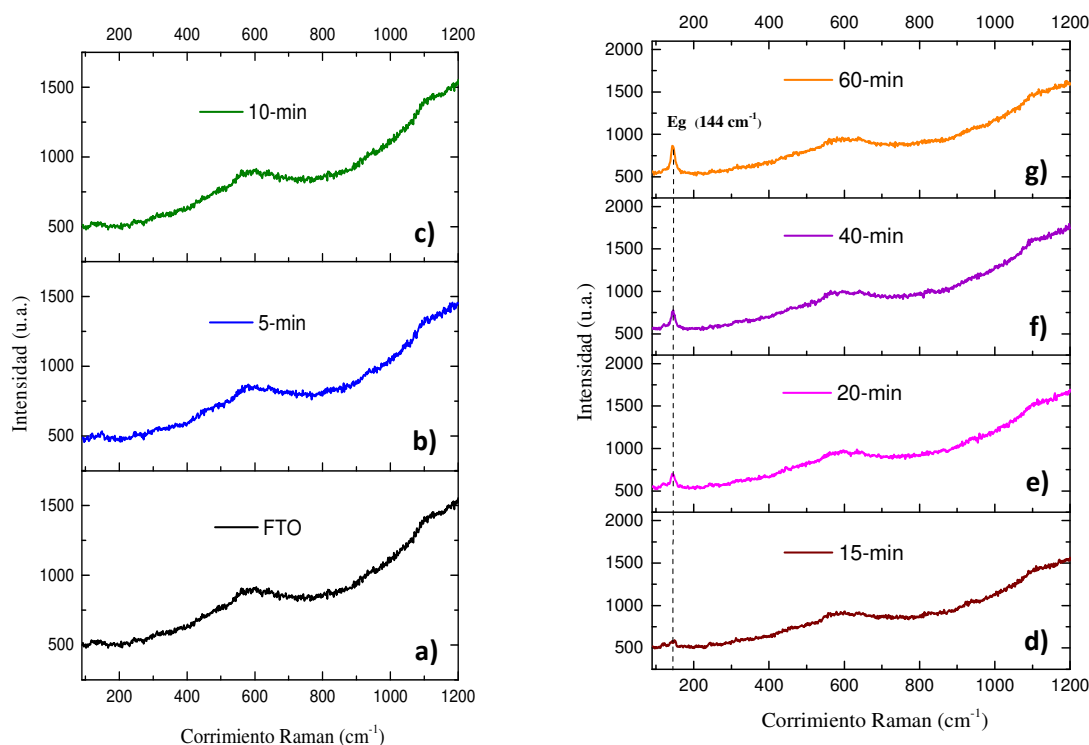


Figura 4.3. Espectros Raman de a) sustrato FTO y de las capas compactas de TiO₂ con b) 5, c) 10, d) 15, e) 20, f) 40 y g) 60 minutos de depósito, fabricadas mediante el método de recubrimiento por inmersión.

4.2 Estimación del espesor de las capas compactas de TiO₂

La técnica de perfilometría se utilizó solamente para estimar el espesor de la capa mesoporosa y de las capas compactas de TiO₂ obtenidas por el método de rocío pirolítico. Como se observará en las imágenes de AFM y de SEM, el depósito de las capas compactas mediante el método de recubrimiento por inmersión no se llevó a cabo de una manera homogénea y, como se infiere de las mediciones realizadas mediante espectroscopía Raman, los espesores son muy pequeños, por lo cual, la técnica de perfilometría no arrojó valores correctos sobre el espesor de las películas.

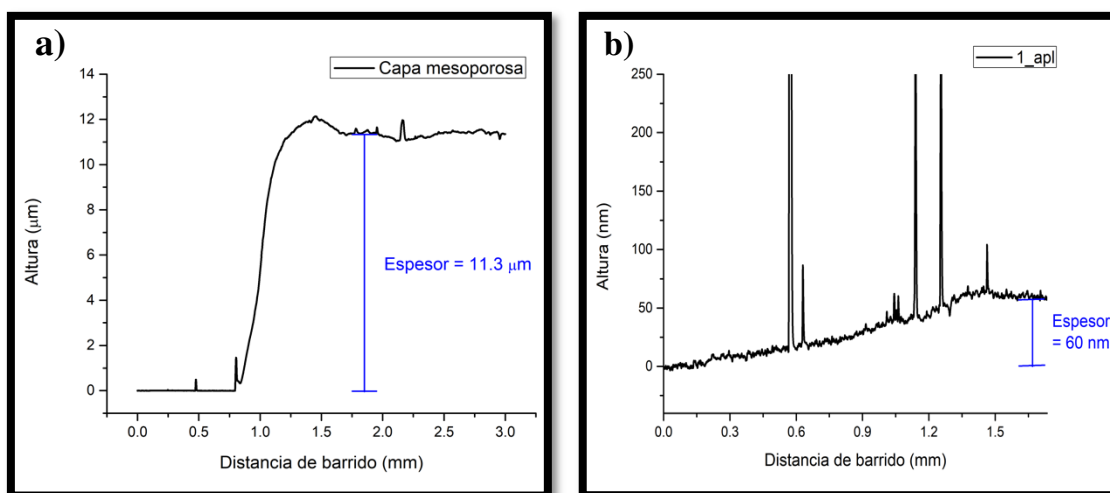
En esta técnica se utilizó una punta de diamante de 12.5 μm de radio, aplicando una fuerza de 3.0 mg. La punta se colocó en un extremo donde no había depósito de material, luego se realizó un barrido hacia la zona donde se encontraba ya sea la capa compacta o la capa

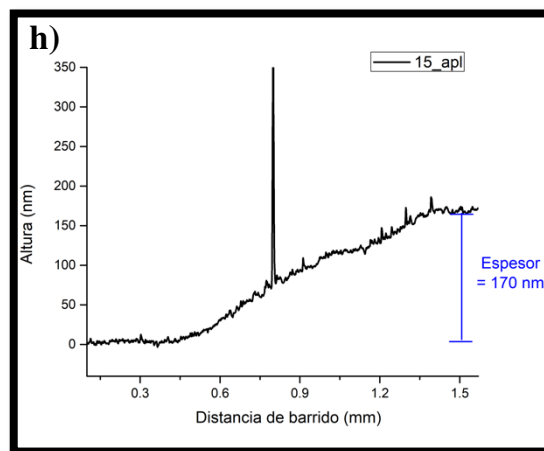
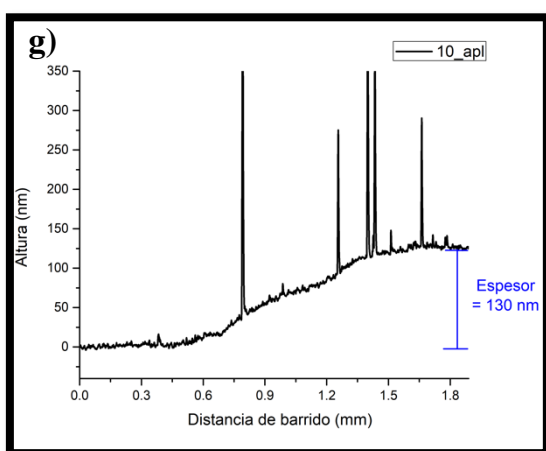
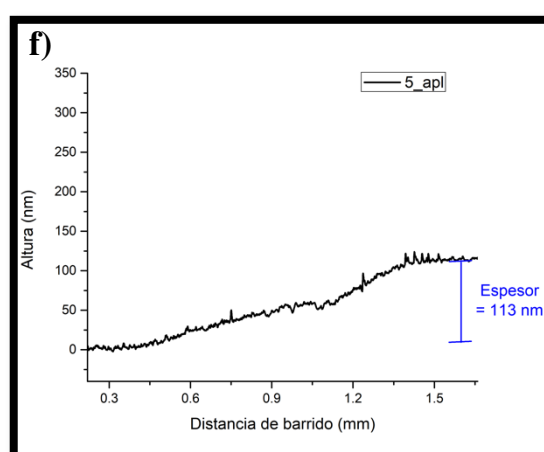
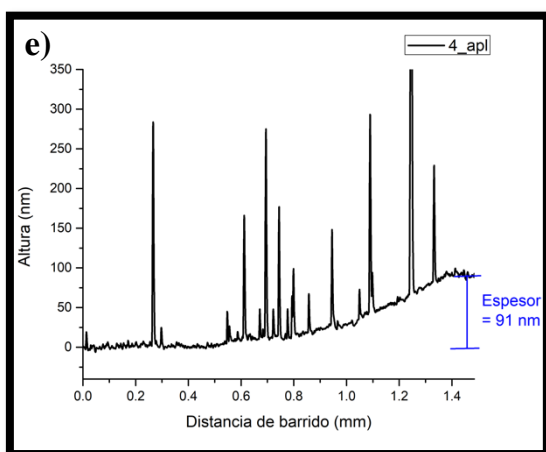
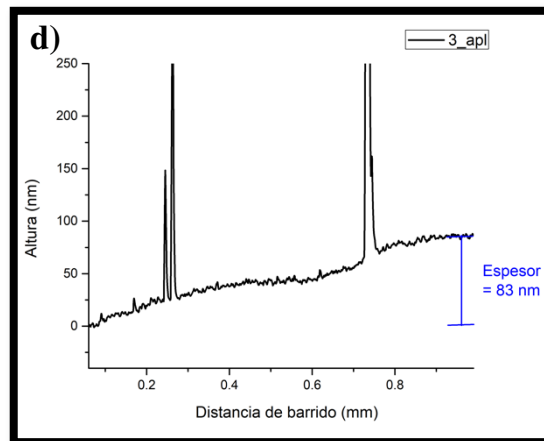
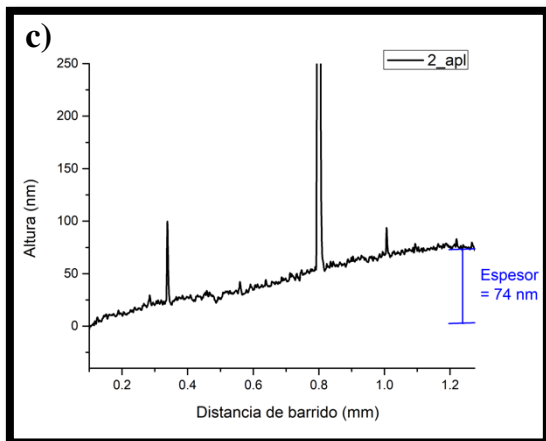
mesoporosa, escaneando una longitud de 3 mm sobre la superficie. De esta manera, se obtuvieron perfiles de los espesores de las películas estudiadas.

En la Figura 4.4a, se muestra el perfil del espesor de la capa mesoporosa. Puede observarse que la línea que describe este perfil tiene como referencia la superficie del sustrato FTO (altura de 0 μm) y aumenta conforme se desliza hacia la superficie de la película. Haciendo una comparación entre el punto de referencia y la altura máxima, puede estimarse el espesor de la capa mesoporosa, teniendo en este caso un valor de 11.3 μm .

En el caso de las capas compactas (Figura 4.4b-i), puede observarse que sobresalen unos picos en el transcurso del barrido, esto es debido a que las películas tienen espesores pequeños y, al hacer el barrido de la superficie con la punta del perfilómetro, algunas partículas pueden interferir en la medición, ocasionando que las líneas que describen los perfiles de los espesores den algunos saltos.

A continuación, se muestran las imágenes de los perfiles de los espesores para las capas compactas depositadas por el método de rocío pirolítico y para la capa mesoporosa de TiO_2 . Se obtuvieron espesores de 60, 74, 83, 91, 113, 130, 170 y 223 nm para 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 y 20 números de aplicaciones, respectivamente. Finalmente, en la Figura 4.4j se graficó el espesor respecto al número de aplicaciones de la capa compacta, por medio de perfilometría y SEM. Se observa que hay un ligero cambio del espesor con el número de aplicaciones.





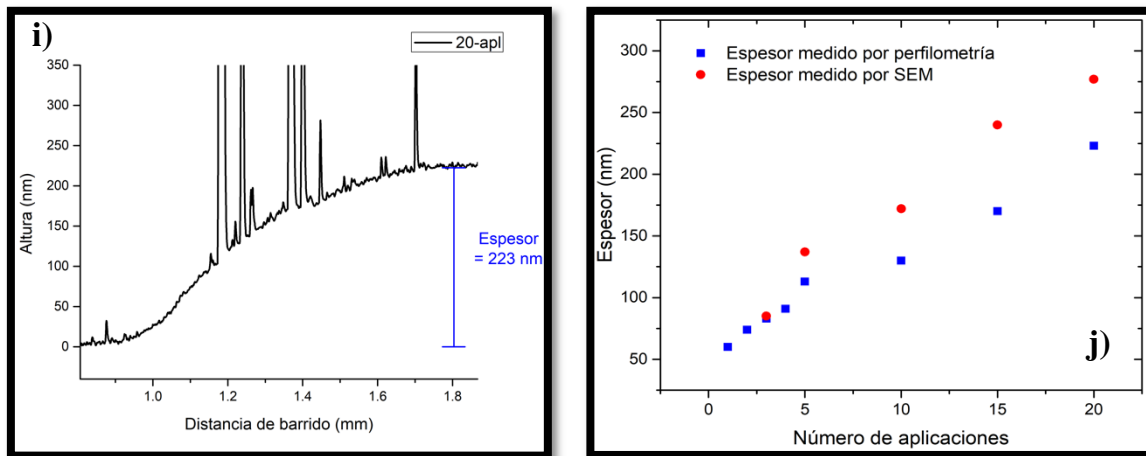
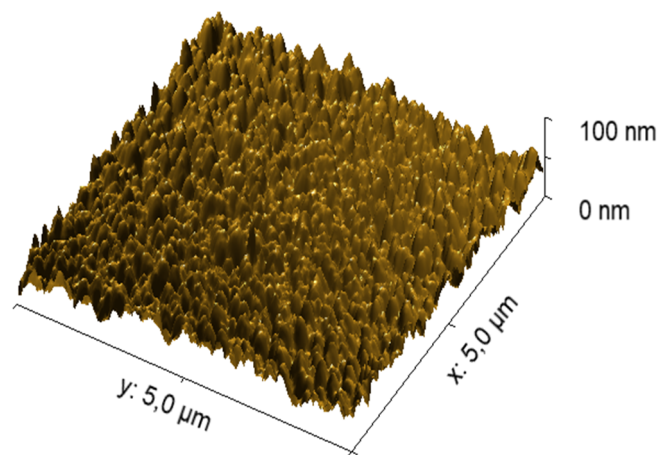
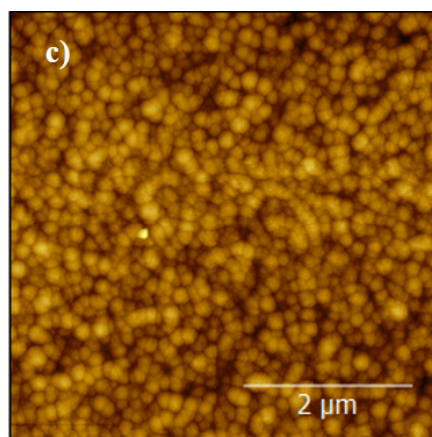
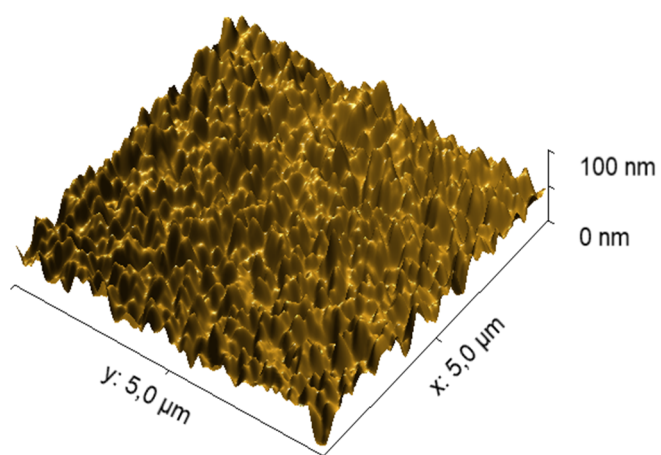
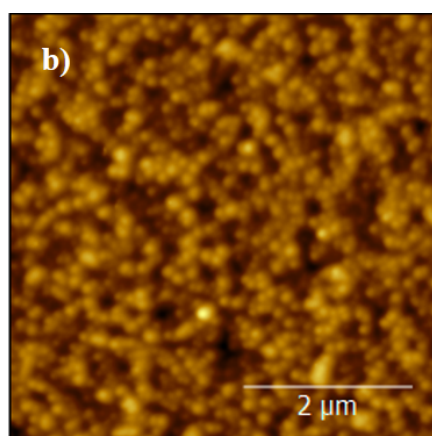
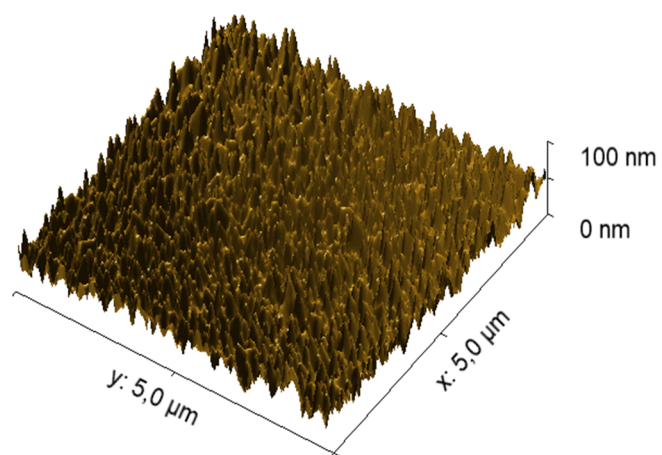
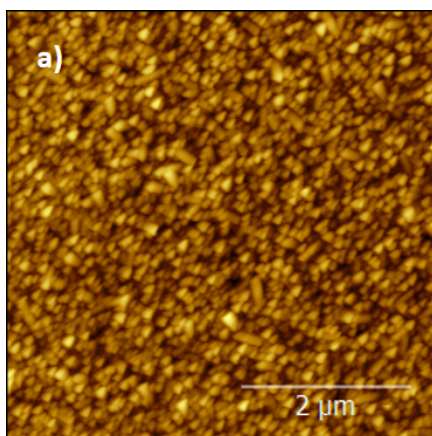


Figura 4.4. Perfiles representativos de (a) capa mesoporosa y de las capas compactas de (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 10, (h) 15 y (i) 20 aplicaciones obtenidas mediante el método de rocío pirolítico. (j) Dependencia del espesor de las capas compactas de TiO_2 con el número de aplicaciones.

4.3 Análisis morfológico de las capas compactas de TiO_2 depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y caracterización fotovoltaica de DSSCs

4.3.1 Microscopía de fuerza atómica

En la Figura 4.5, se muestran las imágenes AFM en 2D y 3D para las capas compactas fabricadas por el método de rocío pirolítico (5, 10, 15 y 20 aplicaciones), realizando un escaneo en un área de $25 \mu\text{m}^2$, donde la Figura 4.5a es una imagen AFM de la superficie del sustrato FTO. Se observa que conforme se incorpora la capa compacta, se modifica la superficie del sustrato, es decir, al aumentar el número de aplicaciones se deposita una mayor cantidad de material sobre los granos del FTO. Las imágenes obtenidas muestran que, al aumentar el número de aplicaciones, la rugosidad de la capa compacta cambia y posiblemente se debe a la diferencia de tamaño y homogeneidad de la partícula entre el sustrato y las capas compactas de TiO_2 , como lo contrastan las Figuras 4.5a y 4.5e.



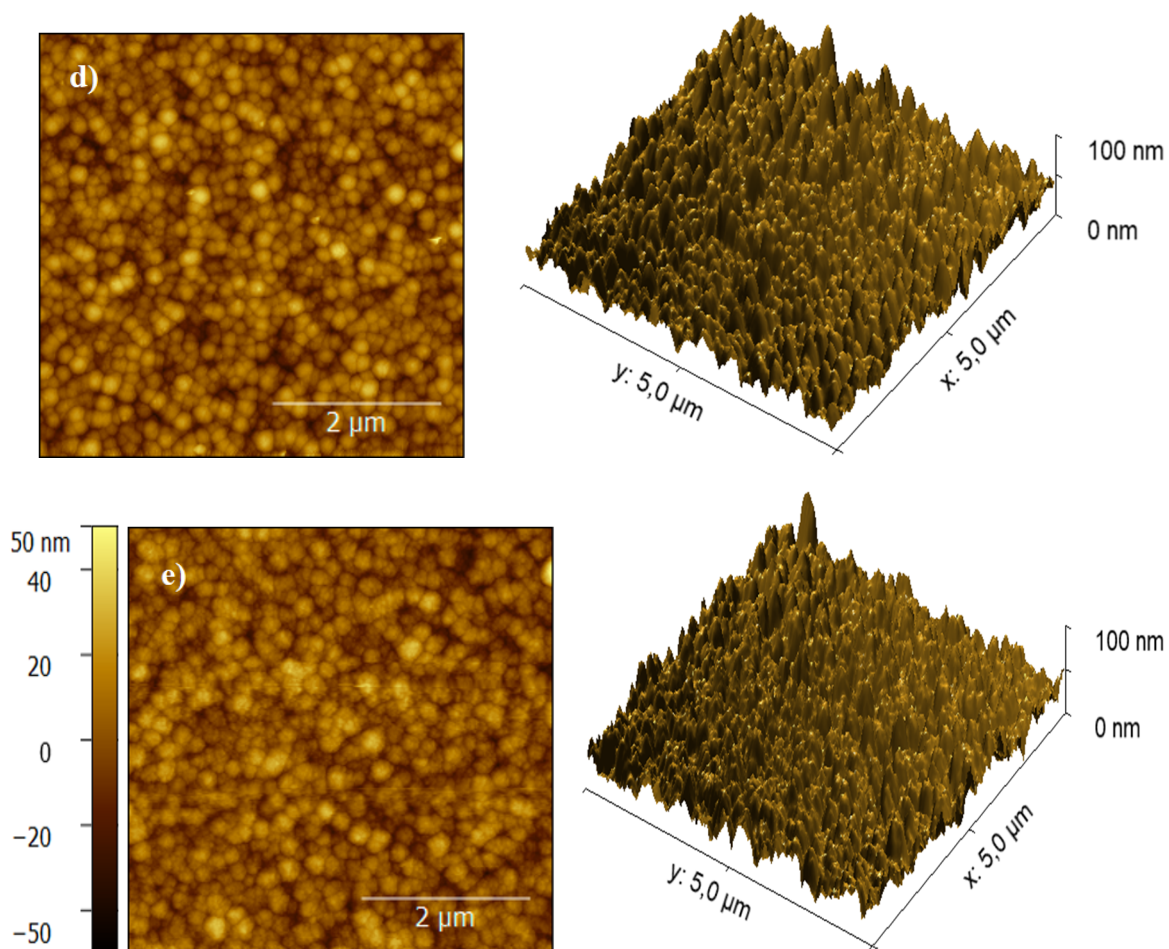


Figura 4.5. Imágenes AFM en 2D y 3D de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO_2 con b) 5, c) 10, d) 15 y e) 20 aplicaciones, con un área de escaneo de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

En la Figura 4.6, se muestran las imágenes AFM para las mismas muestras de la Figura 4.5, analizando un área de $1\ \mu\text{m}^2$, donde la Figura 4.6a es una imagen AFM de la superficie del sustrato. Utilizando esta resolución se observa que en la capa compacta obtenida con 5 aplicaciones (Figura 4.6b), la morfología de la superficie empieza a cambiar, lo cual sugiere que se llevó a cabo depósito de TiO_2 sobre el FTO. Además, al aumentar el número de aplicaciones, se observa una mayor acumulación de material en la superficie del sustrato (Figura 4.6c-d), indicando que el espesor de la capa compacta aumenta, como se observó por perfilometría. Al igual que en la Figura 4.5, es visible que, al aumentar el número de aplicaciones, la rugosidad de la capa compacta cambia. Adicionalmente, se observa que después de 10 aplicaciones (Figura 4.6c-e) ya no queda rastro de la topografía del FTO.

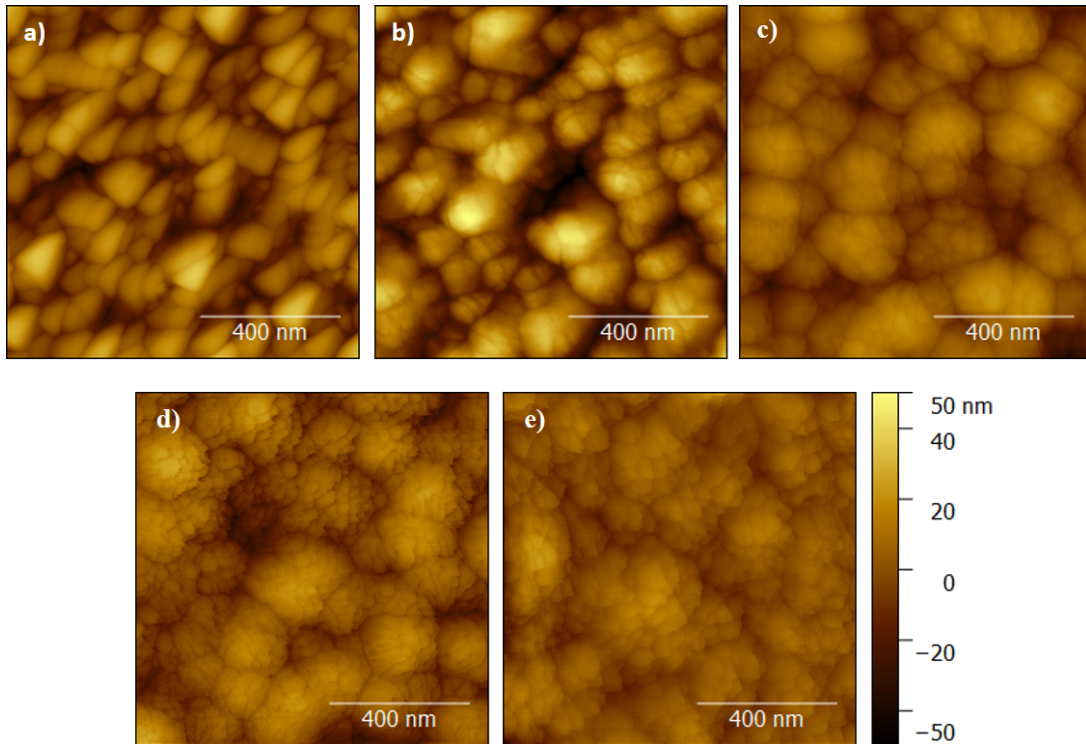


Figura 4.6. Imágenes AFM de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO₂ con b) 5, c) 10, d) 15 y e) 20 aplicaciones, con un área de escaneo de 1 μm x 1 μm .

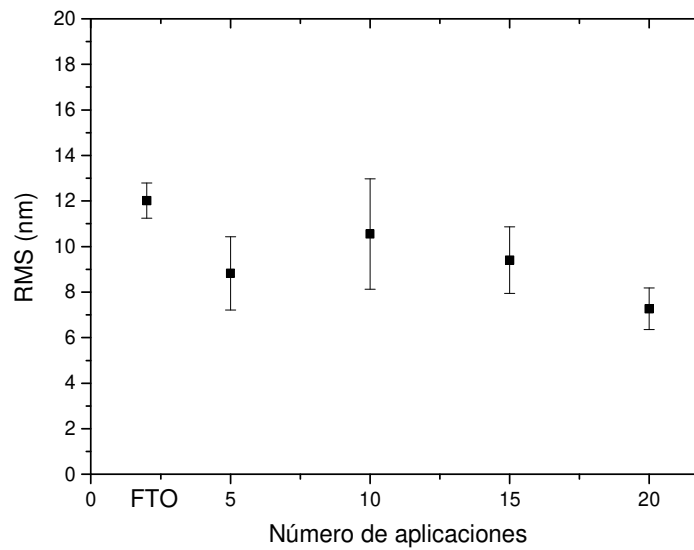


Figura 4.7. Valores de rugosidad promedio representativos de capas compactas de TiO₂ fabricadas mediante el método de rocío pirolítico. Las barras de error representan la desviación estándar de los valores de RMS obtenidos en tres lugares diferentes de la superficie de las capas compactas.

Los valores de rugosidad promedio (RMS) para las muestras de la Figura 4.6, se muestran en la Figura 4.7. El área de escaneo fue de $1\ \mu\text{m}^2$. Como se muestra en los resultados de AFM, en general, la rugosidad tiende a disminuir cuando el espesor de la capa compacta aumenta. Sin embargo, la variación de la rugosidad para las capas compactas entre 5 y 20 aplicaciones es pequeña.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.8 se muestran imágenes de la superficie del sustrato FTO con diferentes ampliificaciones. Por otro lado, en la Figura 4.9 se muestran imágenes de la superficie de las capas compactas de TiO_2 . La superficie del sustrato se va cubriendo de forma homogénea conforme aumenta el número de aplicaciones, haciendo que las imágenes tomadas con 1,000 X de ampliificación para todas las capas compactas, sean similares a la Figura 4.8a. En la capa compacta obtenida con 4 aplicaciones (Figura 4.9d) se pueden notar una mayor cantidad de partículas de TiO_2 depositadas sobre el sustrato que las observadas en las películas fabricadas con 1, 2 y 3 aplicaciones (Figura 4.9a-4.9c); sin embargo, aún puede distinguirse la morfología del FTO. Para la película fabricada con 5 aplicaciones (Figura 4.9e) se observan partículas de mayor tamaño que la de 4 aplicaciones, las cuales han cubierto completamente la superficie del sustrato. Lo anterior indica que es hasta ese número de aplicación donde se obtiene una película compacta que logra recubrir la superficie del FTO, la cual podría inhibir el proceso de recombinación en la interfaz sustrato/electrolito, aumentando la eficiencia de la celda. También se puede observar que el tamaño de las partículas depositadas se incrementa, conforme aumenta el número de depósitos de la capa compacta. Para las capas compactas depositadas con 5, 10, 15 y 20 aplicaciones (Figura 4.9e-4.9h) se estimaron los valores del tamaño de partícula, obteniendo 152 ± 7.4 , 189 ± 13.8 , 242 ± 16.9 y 264 ± 22.6 nm, respectivamente. Adicionalmente, para las capas compactas fabricadas con 1, 2, 3 y 4 aplicaciones, se obtuvieron sus espectros EDS en los que se confirma la presencia de Ti y de O en la superficie del FTO (ver Figura 4.10), confirmando que se llevó a cabo el depósito de la capa compacta, tal como se observó en los resultados obtenidos por espectroscopía Raman. Por otro lado, se tomaron imágenes de la sección transversal de todas las muestras, permitiendo estimar los espesores de las películas. Sin

embargo, para las capas compactas obtenidas con 1, 2 y 4 aplicaciones no fue posible estimar un espesor, ya que no se obtuvieron imágenes nítidas de la sección transversal, esto puede deberse a que las películas se desprendieron cuando se realizaron los cortes del sustrato. En la Figura 4.11 se muestra una imagen de la sección transversal de una capa compacta (20 aplicaciones), en la cual se puede distinguir el vidrio, el sustrato FTO y la capa compacta de TiO_2 .

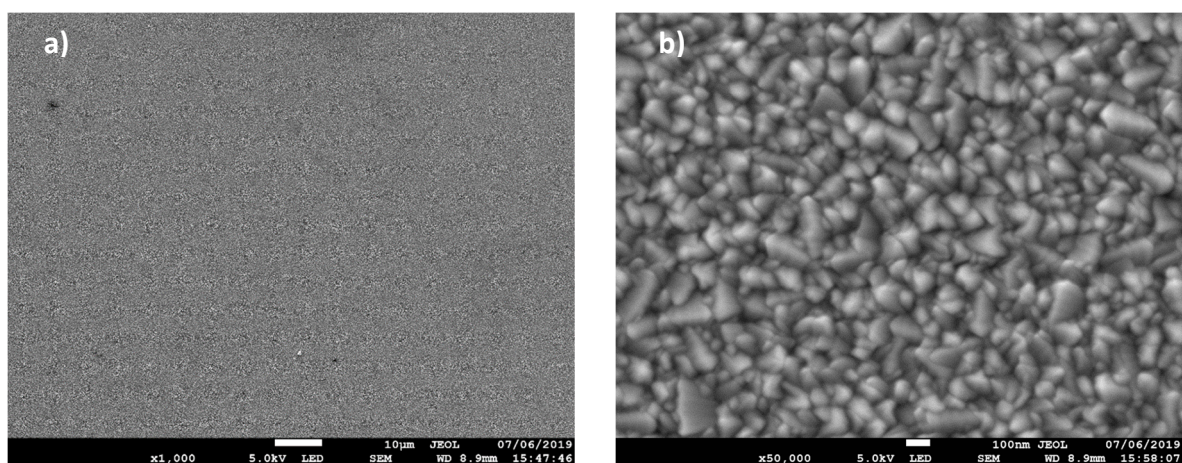
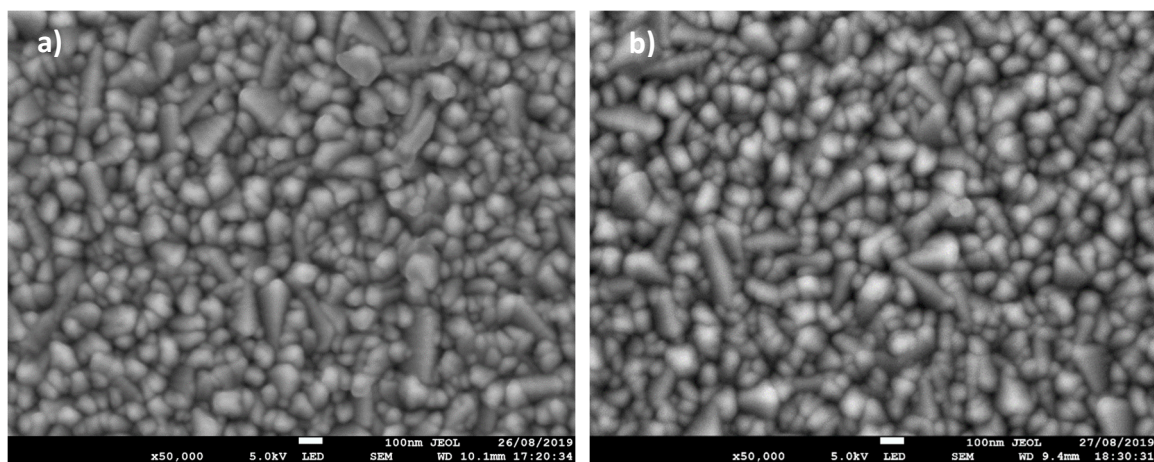


Figura 4.8. Imágenes SEM de la superficie del sustrato FTO con a) 1,000 X y b) 50,000 X de amplificación.



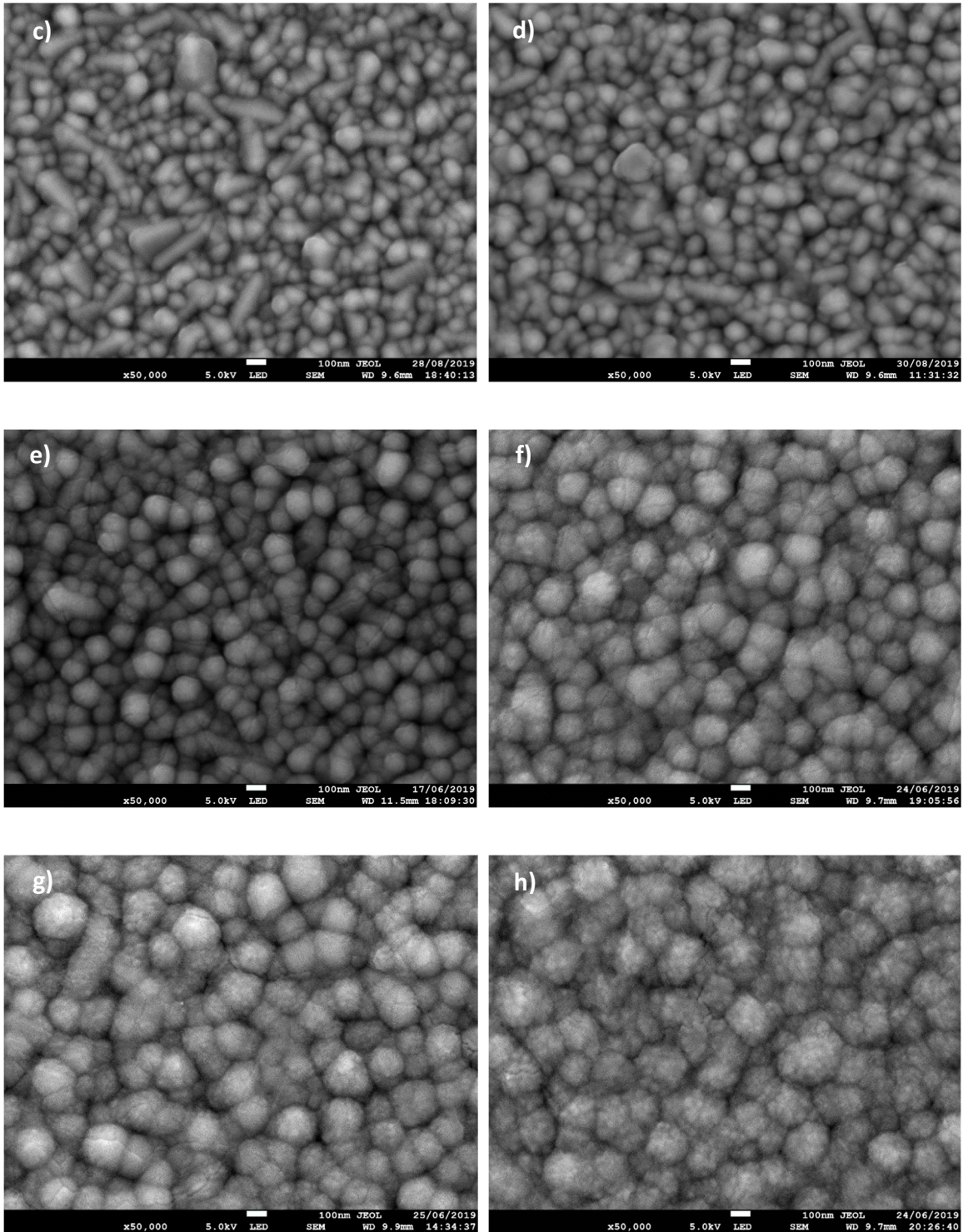


Figura 4.9. Imágenes SEM de la superficie de las capas compactas de TiO_2 fabricadas con a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 10, g) 15 y h) 20 aplicaciones, con 50,000 X de amplificación.

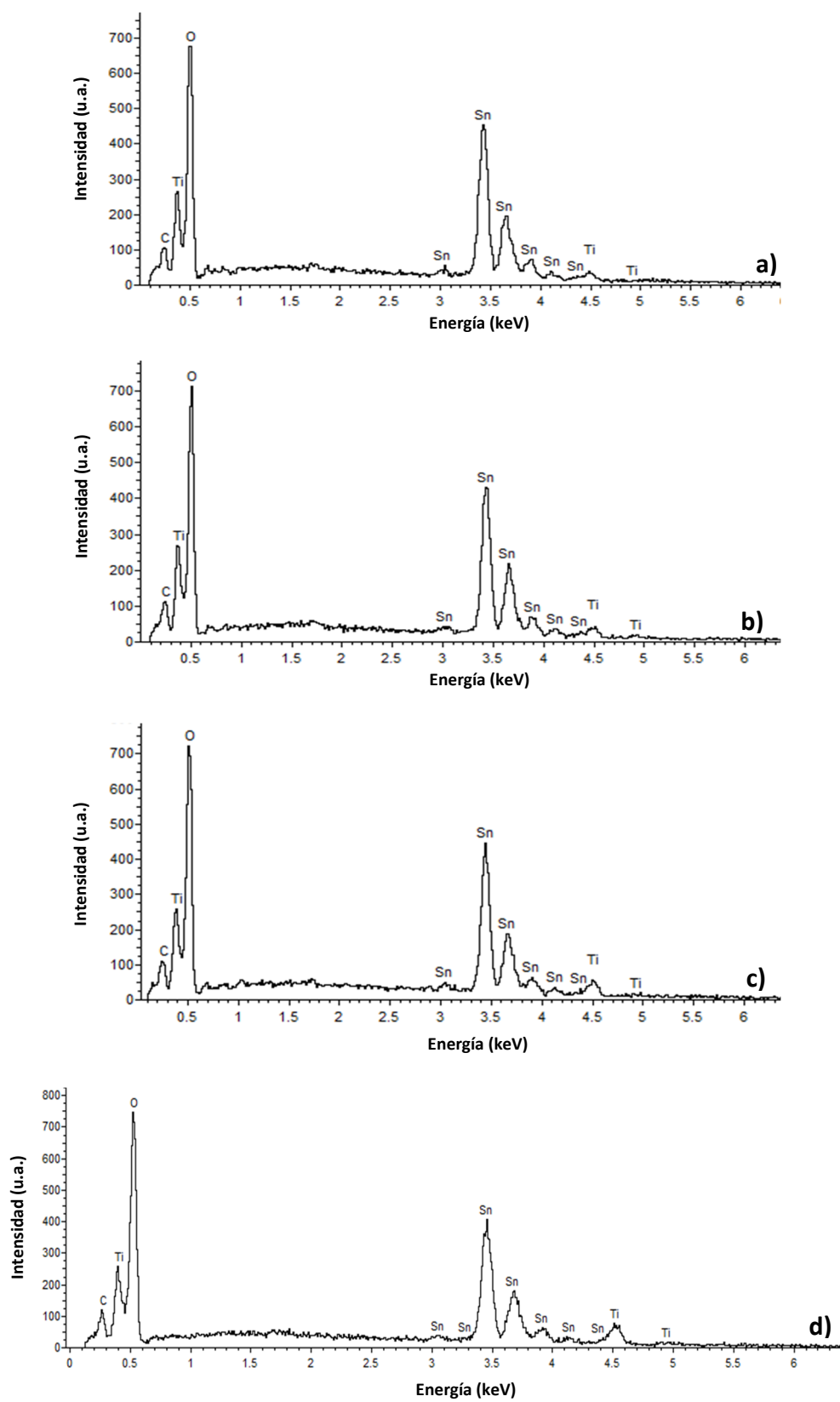


Figura 4.10. Espectros EDS de las capas compactas de TiO₂ fabricadas con a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 aplicaciones.

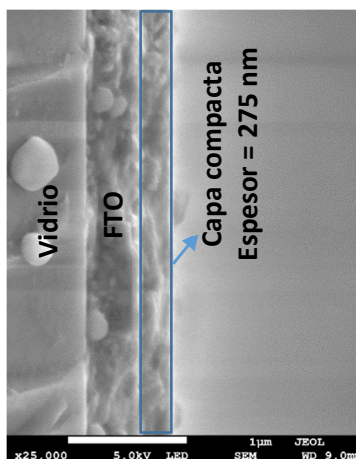


Figura 4.11. Imagen de la sección transversal de la capa compacta depositada con 20 aplicaciones.

En base a las imágenes de SEM y de AFM se infirió que, usando el método de rocío pirolítico se obtienen películas gruesas, formadas por partículas grandes que se adhieren a la superficie del sustrato, las cuales van creciendo conforme aumenta el número de aplicaciones de la capa compacta (ver Figura 4.12), esto se observa claramente en las imágenes SEM para las capas depositadas entre 5 y 20 aplicaciones (Figura 4.9e-4.9h).

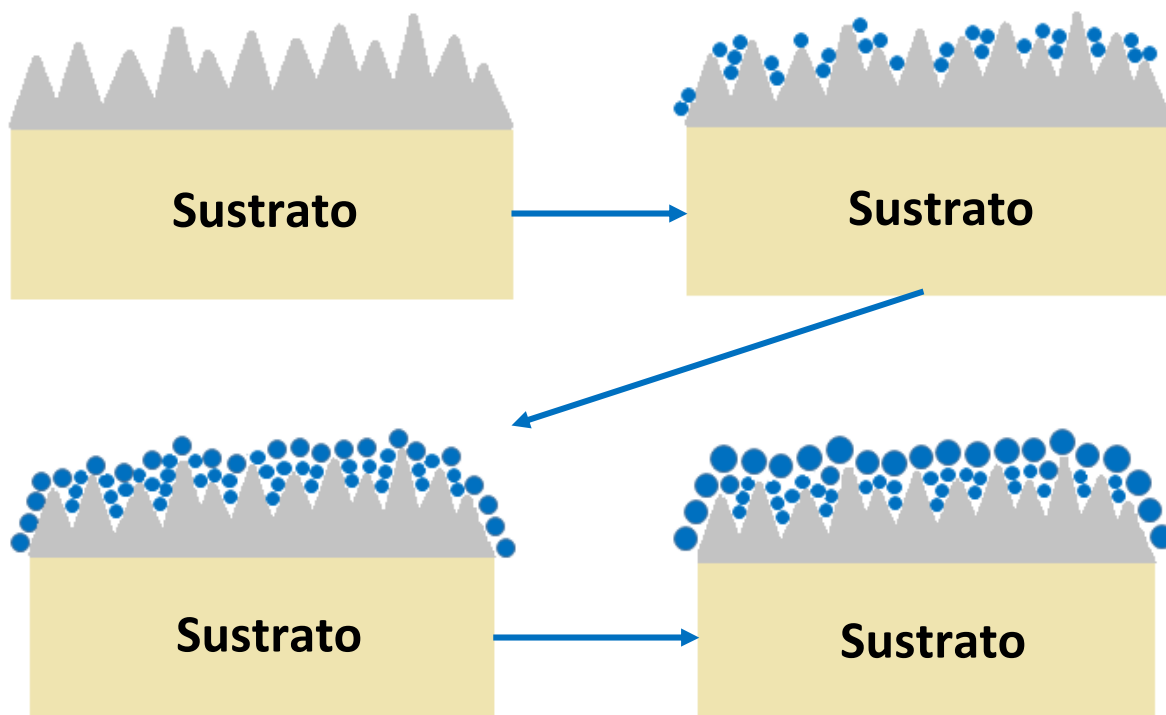


Figura 4.12. Esquema representativo del mecanismo de formación de las capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico, donde los círculos azules representan las partículas de TiO_2 .

En la sección 4.3.1 se mostraron los valores de RMS para las capas compactas. Como se mencionó previamente en el capítulo anterior, otro factor utilizado para describir la rugosidad de una superficie es el factor de rugosidad. Se calculó el factor de rugosidad para el sustrato FTO, así como para las capas compactas fabricadas con 5 y 20 aplicaciones, obteniendo valores de 1.113, 1.005 y 1.035, respectivamente. En general, el factor de rugosidad disminuye con la incorporación de las capas compactas, lo cual implica que la superficie del sustrato se recubre y, a su vez, se hace más suave. Esto sugiere, como se mostrará más adelante, que el efecto de la capa compacta sobre las propiedades fotovoltaicas de las DSSCs no es debido a la rugosidad de la superficie, sino al espesor de las películas.

4.3.3 Caracterización fotovoltaica

4.3.3.1 Curvas Densidad de Corriente-Voltaje (J-V)

La medición de las curvas de densidad de corriente contra voltaje ($J-V$) para las celdas fabricadas se llevó a cabo empleando la metodología previamente descrita en el capítulo anterior.

El área fotoactiva de las celdas es de 0.25 cm^2 , aproximadamente. Sin embargo, se observó que en los extremos de la película nanoestructurada no se tenía un depósito homogéneo. Debido a esto y para eliminar errores en la medición de las curvas densidad de corriente-voltaje, se utilizó una máscara⁴⁸ con un área de 0.07 cm^2 . Esta máscara, además de utilizarse para delimitar el área de medición en las celdas, se utiliza para evitar que se sobreestime el valor de la eficiencia por luz reflejada debido a los bordes de los sustratos. A partir de las curvas $J-V$ se determinó la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el valor de máxima potencia (P_{max}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) de las celdas.

Medición de curvas Densidad de Corriente-Voltaje (J-V) para DSSCs con capas compactas depositadas mediante el método de rocío pirolítico

Como se mencionó en el capítulo anterior, se hicieron depósitos de capas compactas con distintos espesores. Estas películas se utilizaron en algunas DSSCs, fabricando cinco celdas

por cada número de aplicación. Posteriormente, se midieron las curvas J - V y se determinaron los parámetros fotovoltaicos (V_{oc} , J_{sc} , FF y η) promedio y sus desviaciones estándar. Es necesario mencionar que a todas las celdas fabricadas se les dio un seguimiento durante un mes, midiendo las curvas J - V cada dos días. Este seguimiento se llevó a cabo con el objetivo de identificar los valores máximos y estables de las eficiencias,

En la Figura 4.13 se muestran las curvas experimentales J - V representativas de las DSSCs ensambladas. Al incorporar capas compactas en las celdas, se observa un aumento en la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), comparado con las celdas sin capa compacta (blanco). Los valores de J_{sc} y V_{oc} más altos se obtuvieron en las celdas con la capa compacta de 5 aplicaciones, teniendo los valores promedio siguientes: $J_{sc} = 15.12 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc} = 702.5 \text{ mV}$, dando una eficiencia promedio de 5.88%. En las curvas que se encuentran resaltadas en la Figura 4.13, se observa que el valor de la J_{sc} se incrementa con el número de aplicaciones de la capa compacta, llegando a un valor máximo con 5 aplicaciones. Sin embargo, después de 5 aplicaciones, se observa una disminución en los valores de V_{oc} y de la J_{sc} . Otra observación importante es que el incorporar capas compactas de TiO_2 en las DSSCs, modifica la forma (FF) de las curvas J - V , tal y como se observa en la Figura 4.13.

En la Figura 4.14, se grafican los valores promedio de V_{oc} , J_{sc} , FF y η , así como sus desviaciones estándar. Los resultados muestran que el valor promedio de J_{sc} y V_{oc} para las DSSCs con la capa compacta fabricada con 5 aplicaciones son mayores en comparación con el resto de las celdas. Por otro lado, el valor promedio de la J_{sc} es máximo para estas celdas y no se observan variaciones significativas al aumentar el número de depósitos. También se observó que, después de una aplicación de la capa compacta, el valor promedio del FF disminuye (ver Figura 4.14). Como puede observarse en las Figuras 4.14a y 4.14d, el comportamiento de las eficiencias (Figura 4.14a) como función del número de aplicaciones, es dominado principalmente por las variaciones del FF (Figura 4.14d).

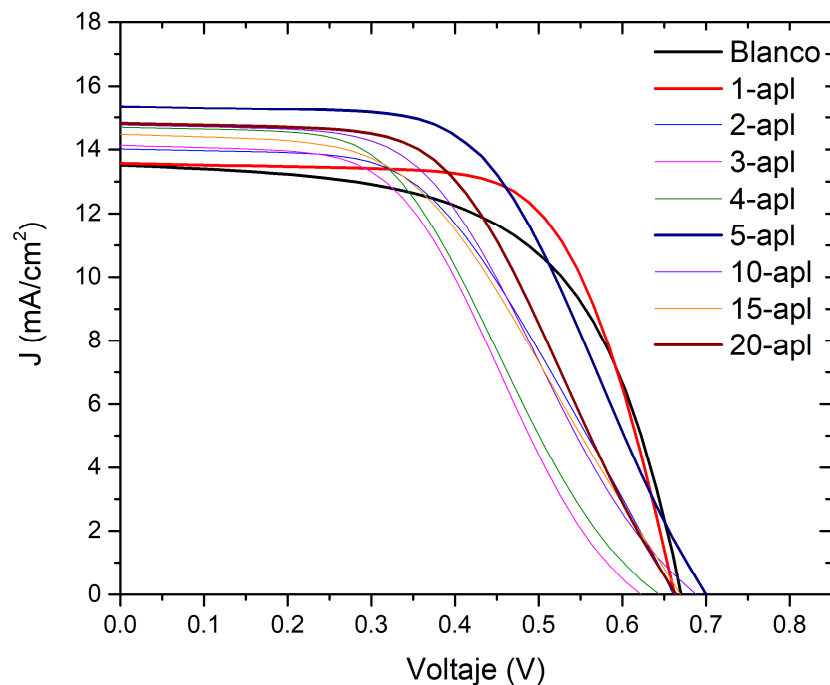


Figura 4.13. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta.

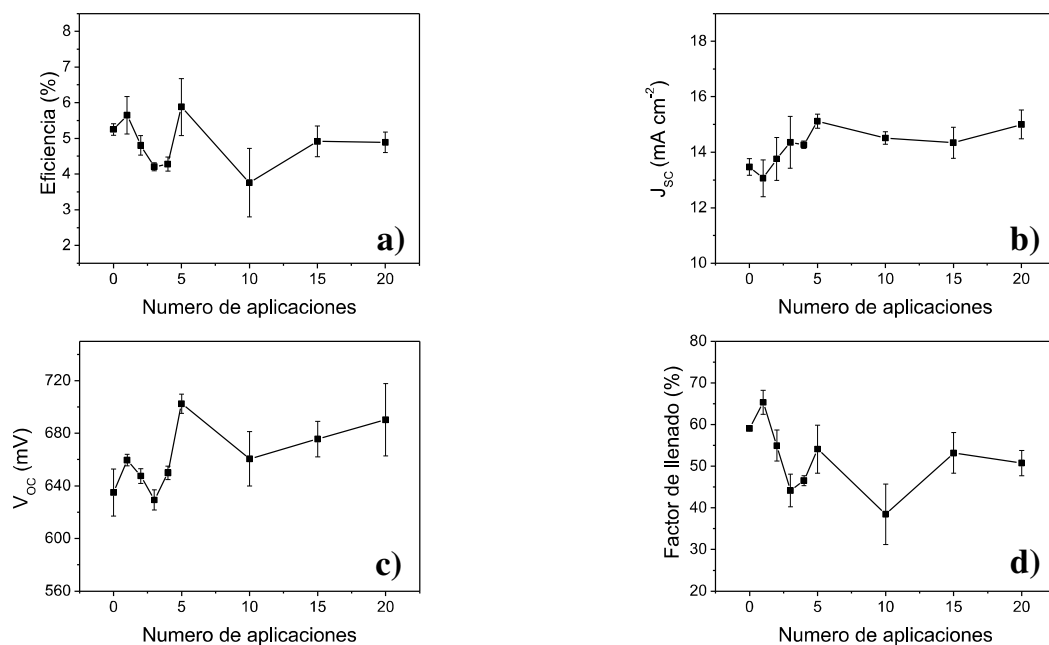


Figura 4.14. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico.

En diversos trabajos de investigación,^{49,50} se ha observado un aumento significativo en la densidad de corriente de corto circuito de las DSSCs durante el primer periodo de iluminación, el cual puede durar algunas horas, incluso días. Este periodo de iluminación continua es conocido en inglés como “*light soaking*” y se ha concluido que mejora el proceso de inyección electrónica, y como consecuencia, la eficiencia de las DSSCs. El “*light soaking*” es comúnmente utilizado para acelerar el proceso de estabilización de las celdas solares. Además, este tratamiento simula las condiciones reales de trabajo de las celdas.

Las DSSCs con capas compactas de TiO_2 se sometieron a un periodo de iluminación continua (“*light soaking*”) por una hora, empleando una lámpara LED de luz blanca (calibrada a 1 Sol de intensidad). Una vez terminado el periodo de iluminación, se midieron nuevamente las curvas J - V de las celdas. En la Figura 4.15 se muestran las curvas J - V representativas de las DSSCs de la Figura 4.13, después del “*light soaking*”.

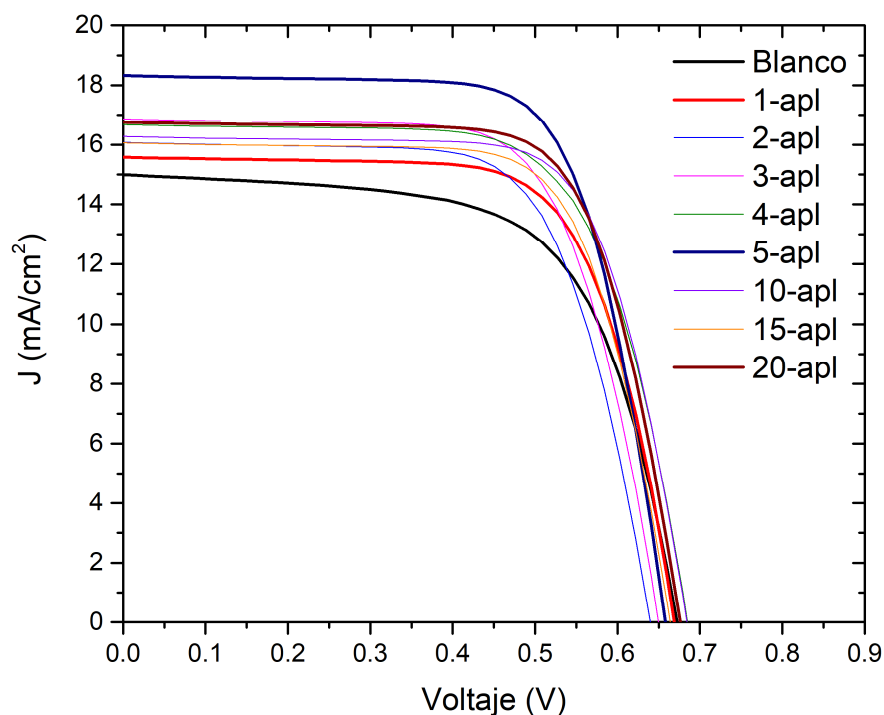


Figura 4.15. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO_2 después de un periodo de iluminación (“*light soaking*”) de una hora, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta.

La Figura 4.15 muestra que después del periodo de iluminación al que se sometieron las DSSCs, en general, aumentan los valores de la densidad de corriente de corto circuito, como lo observaron Listorti, A. y colaboradores.⁴⁹ Sin embargo, para el voltaje de circuito abierto ocurrió lo contrario, ya que en todos los casos su valor disminuyó (respecto a las celdas sin “soaking”). Los valores más altos para estos parámetros se obtuvieron, de nuevo, en las celdas con capas compactas fabricadas con 5 aplicaciones, teniendo los siguientes valores promedio: $J_{sc} = 17.61 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc} = 683.83 \text{ mV}$, dando una eficiencia promedio de alrededor del 8.55%. Adicionalmente, se observó que el proceso de iluminación aumentó de manera considerable el factor de llenado de las celdas cuando se incorporó la capa compacta de TiO_2 .

En la Figura 4.16, se grafican los valores promedio de V_{oc} , J_{sc} , FF y η , así como sus desviaciones estándar, para celdas con capas compactas de TiO_2 fabricadas con diferentes números de aplicaciones, las cuales se sometieron a un periodo de iluminación (“light soaking”) por una hora.

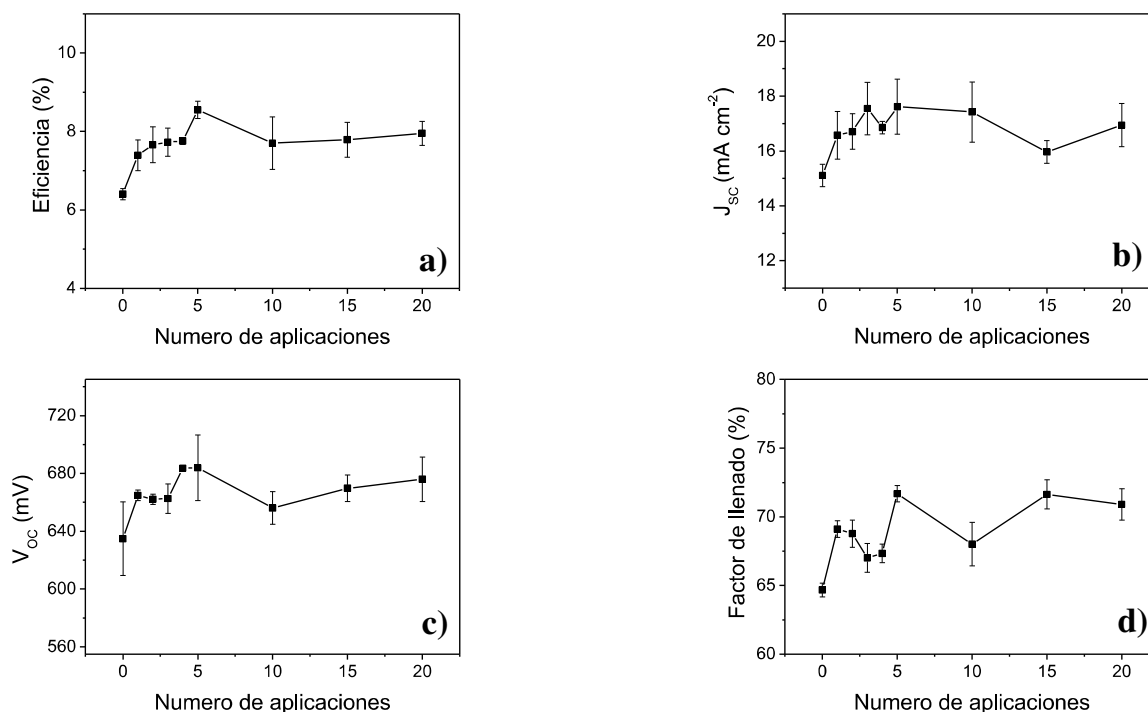


Figura 4.16. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico después de un periodo de iluminación (“light soaking”) de una hora.

Los valores de V_{oc} , J_{sc} y FF son máximos con 5 aplicaciones de la capa compacta. Después de 5 aplicaciones, los valores tienen una ligera disminución. Por otro lado, como se observó en las imágenes de SEM, es a partir de 5 aplicaciones que el FTO logra recubrirse completamente con partículas de TiO_2 , formando una capa compacta que inhibe el proceso de recombinación en la interfaz sustrato/electrolito. Adicionalmente, se puede observar que el proceso “*light soaking*” mejoró de manera considerable el FF en las celdas a las que se les incorporaron las capas compactas de TiO_2 , aumentando sus valores de eficiencia.

4.3.3.2 Decaimientos de voltaje

La medición de los decaimientos de voltaje se obtuvo empleando una lámpara LED de luz blanca calibrada para dar una intensidad de radiación aproximada de 100 mW/cm^2 . La celda se mantuvo bajo iluminación por 25 segundos, para que alcanzara un valor de voltaje de circuito abierto estable. Después, se interrumpió la iluminación y se midió la rapidez con la que cae a cero el voltaje. Esta rapidez puede estimarse ajustando un decaimiento exponencial de la forma

$$V = V_{oc} \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \right\} \quad \text{ecuación 4}$$

donde V_{oc} es el voltaje de circuito abierto de la celda antes de apagar la iluminación, t es el tiempo transcurrido y τ es el tiempo característico del decaimiento o constante de tiempo del decaimiento (ver Figura 4.17).

Realizando ajustes en los datos de velocidad de decaimiento de voltaje, se puede evaluar el tiempo de decaimiento, el cual se relaciona con la efectividad que tiene la capa compacta para bloquear la recombinación en la interfaz sustrato-electrolito.

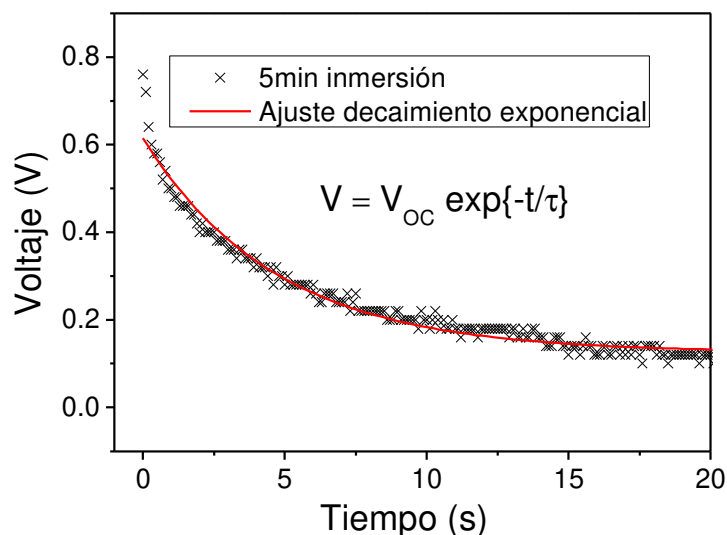


Figura 4.17. Ejemplo de un ajuste de decaimiento exponencial para una celda con capa compacta de 5 minutos de inmersión.

Medición de decaimientos de voltaje para DSSCs con capas compactas depositadas mediante el método de rocío pirolítico

Cuando se interrumpe la iluminación de una DSSC, en condiciones de circuito abierto, el exceso de electrones es eliminado rápidamente por fenómenos de recombinación y la rapidez del decaimiento de voltaje está directamente relacionada con la rapidez de transferencia electrónica que se lleva a cabo en las interfaces FTO/electrolito, TiO_2 /electrolito y colorante/electrolito, donde el primero es dominante, con constantes de tiempo más cortas.¹⁰

En la Figura 4.18 se muestran los decaimientos de voltaje representativos de las DSSCs a las que se les incorporaron capas compactas de TiO_2 por el método de rocío pirolítico (1, 5 y 20 aplicaciones). Puede observarse que el decaimiento para la celda que no tiene capa compacta (blanco) es muy rápido, llegando a 0 mV en menos de 20 segundos después de haber interrumpido la iluminación. Adicionalmente, el decaimiento de voltaje es más lento para las celdas que contienen capas compactas en su estructura y el tiempo de decaimiento se incrementa conforme aumenta el espesor de la película. Este comportamiento se observa claramente para la celda con capa compacta fabricada con 20 aplicaciones, ya que el voltaje es mayor a 200 mV después de 90 segundos de haber apagado la iluminación. El parámetro que distingue la rapidez del decaimiento es la constante de tiempo.

En la Figura 4.19 se grafican los valores obtenidos de las constantes de tiempo para las DSSCs de la Figura 4.15. Se puede observar que, en ausencia de una capa compacta, el valor de la constante de tiempo es pequeño (2.8 segundos), por lo cual, podemos inferir que el proceso de recombinación electrónica en la interfaz FTO/electrolito es rápido. Por otro lado, los valores de las constantes de tiempo para las celdas que tienen capas compactas varían dependiendo del espesor de la película. En general, estos valores son más grandes que el obtenido para la celda de referencia (blanco), esto es atribuido principalmente a una reducción en la transferencia electrónica en la interfaz sustrato/electrolito. Por lo tanto, la incorporación de capas compactas en las DSSCs inhibe este proceso de recombinación, como se encuentra reportado en la literatura.¹⁰ También, se observa que la constante de tiempo alcanza un máximo (de casi 8 segundos) usando capas compactas con 3 aplicaciones, alcanzando un valor casi constante después de 10 aplicaciones. Es importante recordar que las celdas que presentaron una mayor eficiencia fueron las que se fabricaron con capas compactas de 5 aplicaciones. Esto hace pensar que las variaciones de los valores de las constantes de tiempo para las celdas con capas compactas entre 1 y 4 aplicaciones, posiblemente se debe a que aún no se ha recubierto toda la superficie del sustrato; es decir, se forma parcialmente una capa compacta. Sin embargo, después de 5 aplicaciones, se observa que ya no hay rastro de la morfología del FTO, lo que sugiere que existe un mayor recubrimiento de la superficie del sustrato.

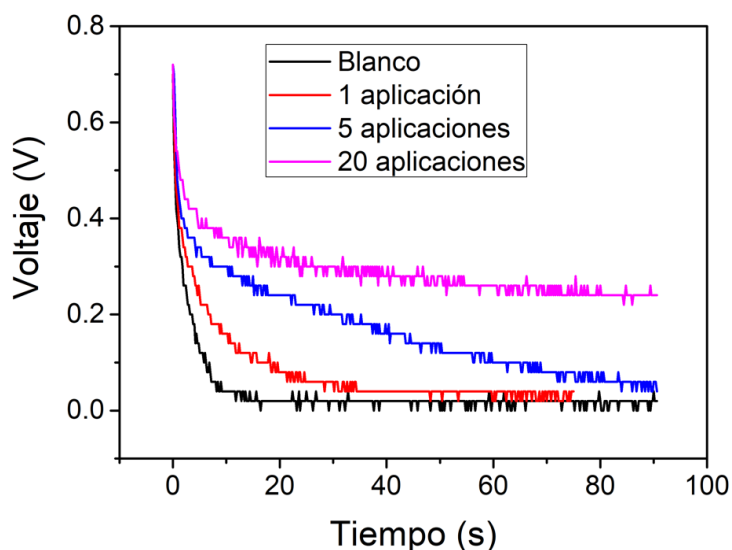


Figura 4.18. Decaimientos de voltaje representativos de DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico

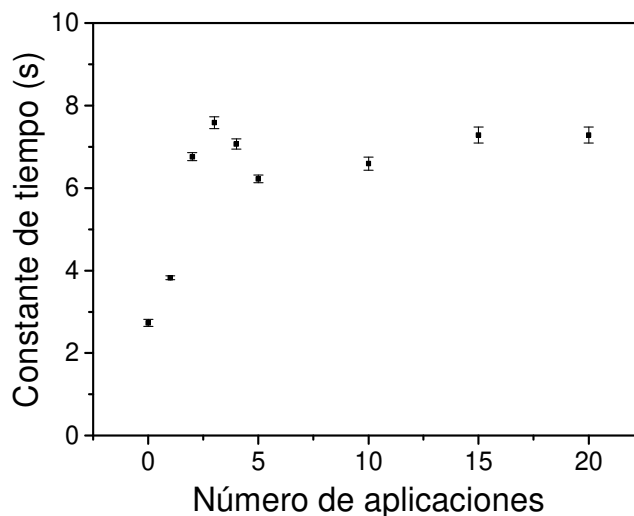


Figura 4.19. Valores de las constantes de tiempo para las DSSCs de la Figura 4.15, celdas representativas con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico. Las barras de error representan el error debido al ajuste utilizando la ecuación 4.

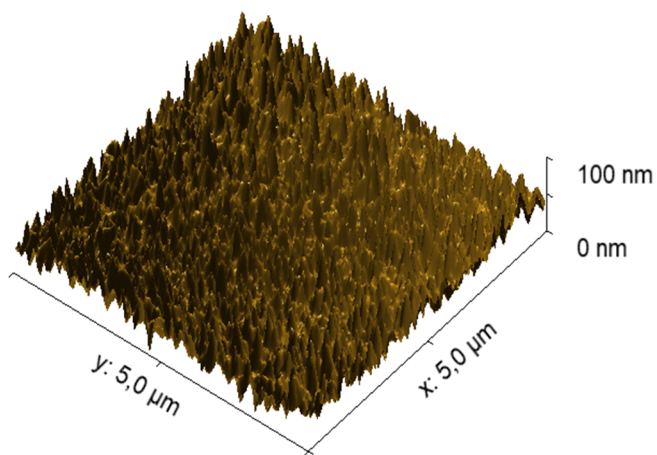
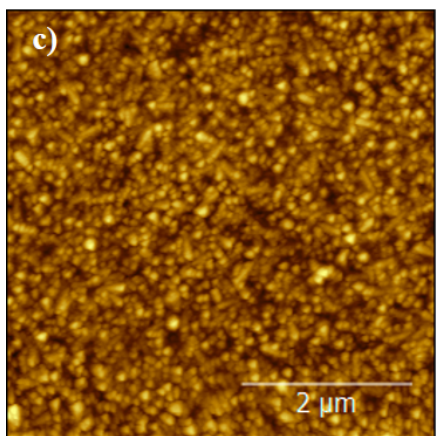
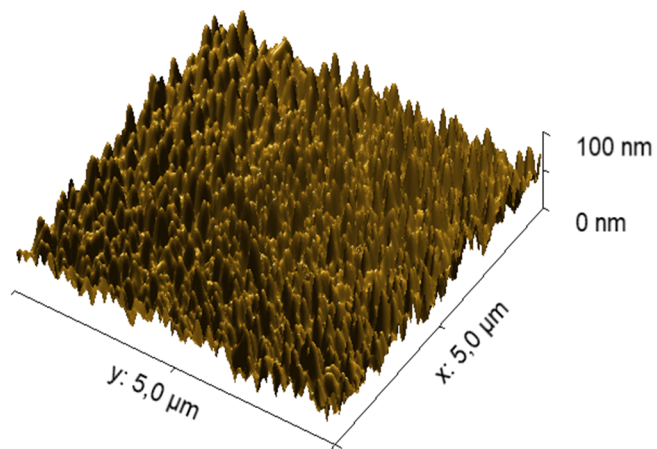
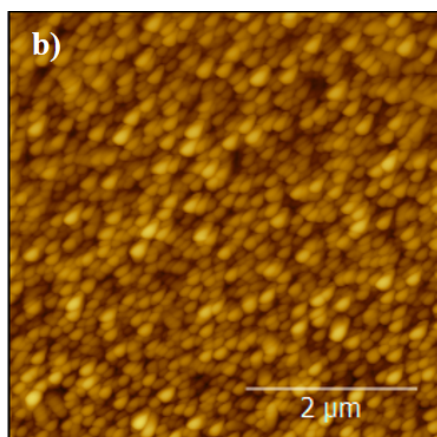
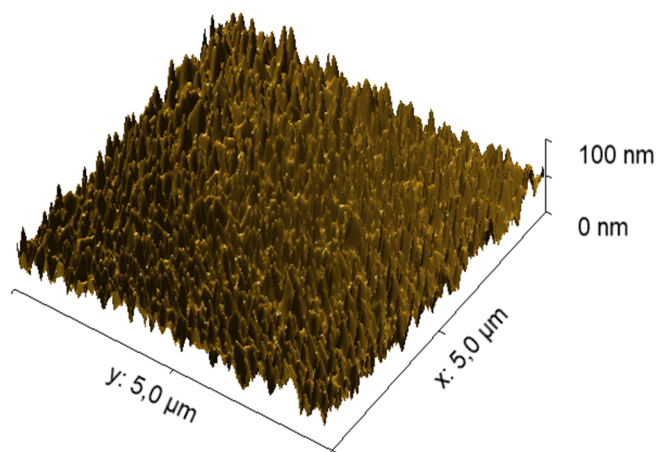
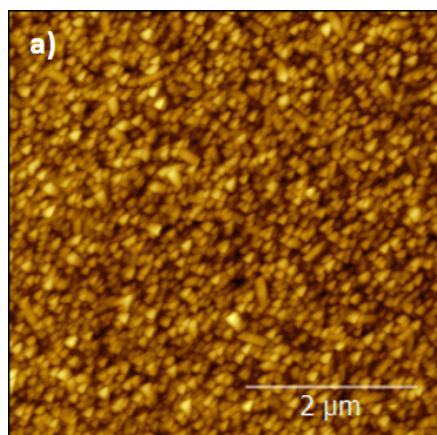
Los resultados anteriores muestran que las DSSCs con capas compactas de TiO_2 fabricadas mediante la técnica de rocío pirolítico, aumentan los valores de eficiencia de las celdas, obteniendo el valor máximo con 5 aplicaciones (a partir de las mediciones de las curvas J - V). Adicionalmente, con los datos obtenidos en las mediciones de decaimientos de voltaje, se observó que la incorporación de una capa compacta en las DSSCs reduce el proceso de recombinación en la interfaz sustrato/electrolito.

4.4 Análisis morfológico de las capas compactas de TiO_2 depositadas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión y caracterización fotovoltaica de DSSCs

4.4.1 Microscopía de fuerza atómica

En la Figura 4.20 se muestran las imágenes AFM en 2D y 3D representativas de las capas compactas fabricadas mediante el método de recubrimiento por inmersión (5, 20, 40 y 60 minutos de depósito), analizando un área de $25 \mu\text{m}^2$, donde la Figura 4.20a es una imagen AFM de la superficie del sustrato. Se puede notar que, al incorporar las capas compactas en la superficie del sustrato, se obtiene una gran dispersión de tamaños de las partículas,

indicando que el depósito de la capa compacta no se llevó a cabo de una manera homogénea sobre el FTO.



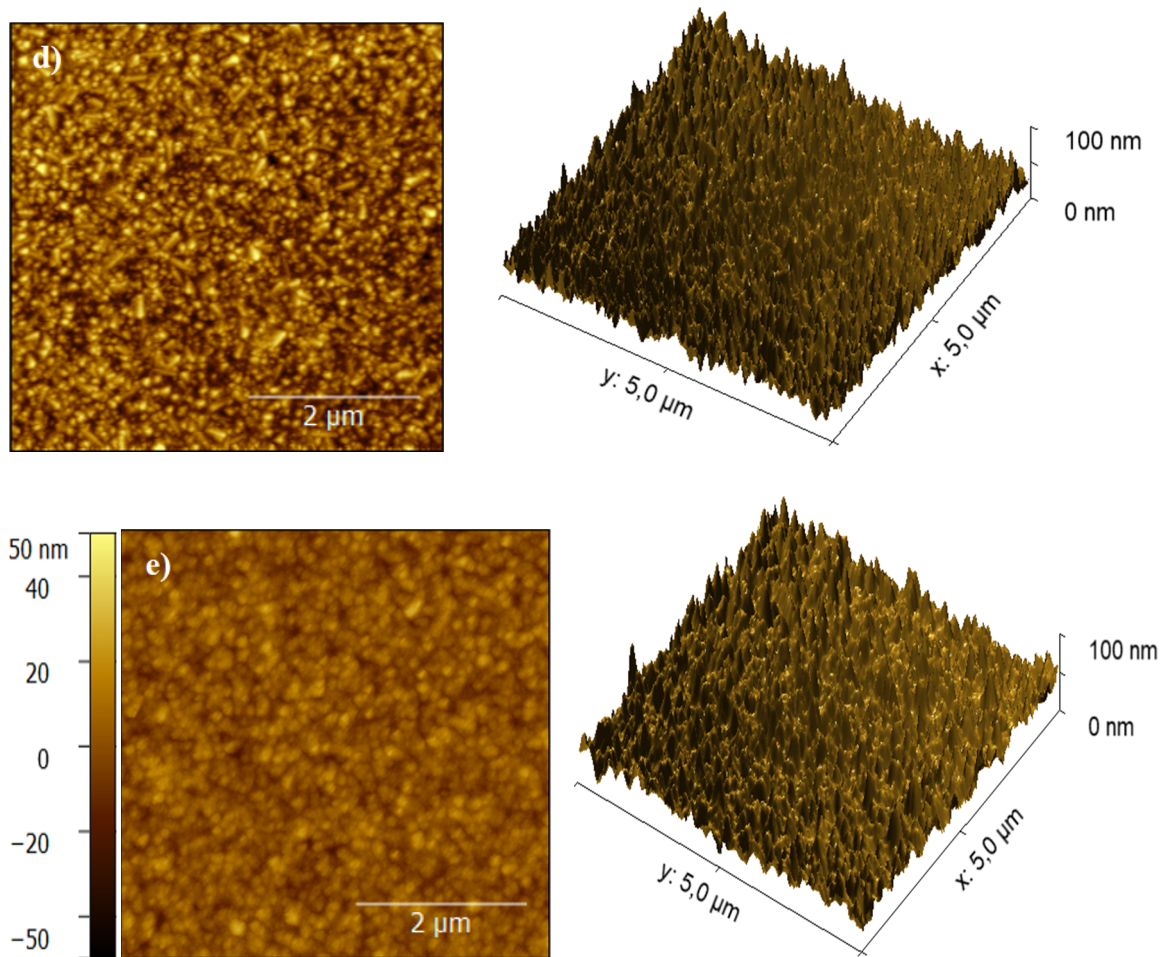


Figura 4.20. Imágenes AFM en 2D y 3D de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO_2 con b) 5, c) 20, d) 40 y e) 60 minutos de depósito, con un área de escaneo de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

En la Figura 4.21, se muestran las imágenes de AFM para las mismas muestras de la Figura 4.20, analizando un área de $1\ \mu\text{m}^2$, donde la Figura 4.21a es una imagen AFM de la superficie del sustrato. Se puede observar con mayor claridad que el depósito de la capa compacta por este método no cubre totalmente la superficie del sustrato, para los tiempos de depósito de 5, 20 y 40 minutos; es decir, el material se va depositando en pequeñas cantidades, como lo observaron Zheng y colaboradores.¹³ Esto permite que el TiO_2 penetre en los poros del sustrato y que recubra la superficie, formando una película delgada compacta; lo cual, como se discutirá más adelante en la caracterización fotovoltaica, mejora los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs. Finalmente, es posible notar que, para el tiempo de depósito de

60 minutos se alcanza a recubrir el FTO; sin embargo, todavía se puede distinguir la morfología del sustrato.

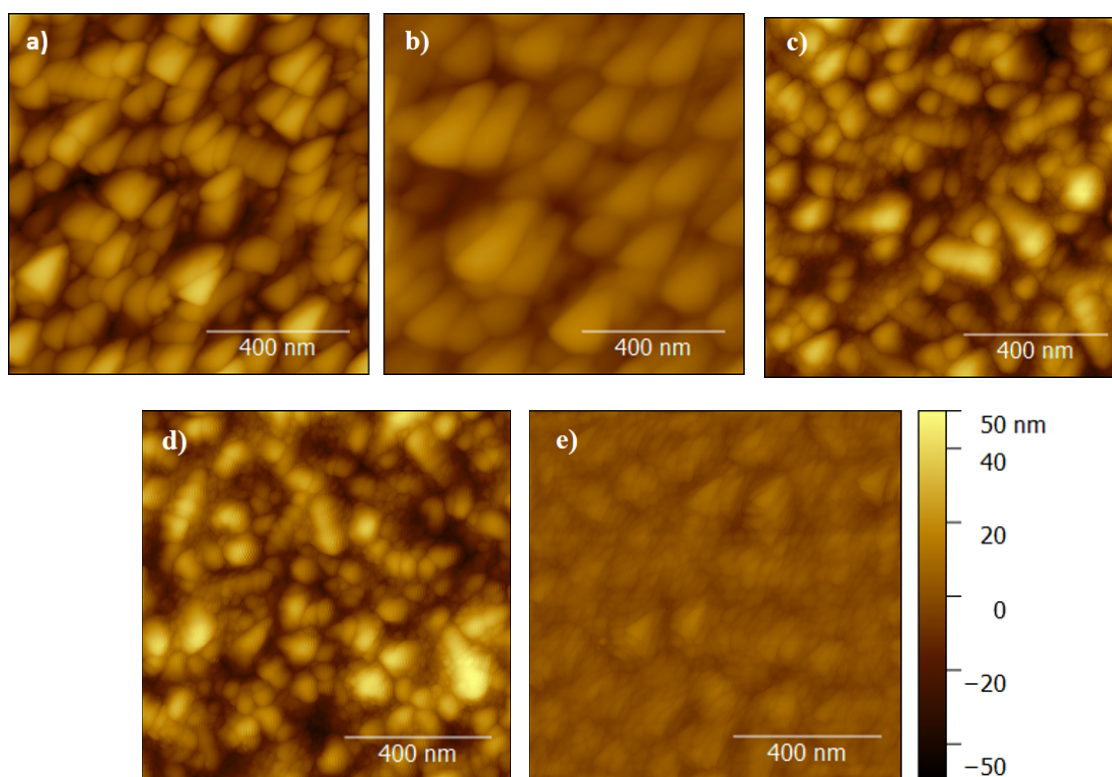


Figura 4.21. Imágenes AFM de a) sustrato FTO, así como de las capas compactas de TiO_2 con b) 5, c) 20, d) 40 y e) 60 minutos de depósito, con un área de escaneo de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Los valores de rugosidad promedio (RMS) para las muestras de la Figura 4.21, se muestran en la Figura 4.22. El área de escaneo fue de $1\ \mu\text{m}^2$. Como puede observarse, la rugosidad se mantiene casi constante para las capas compactas obtenidas en 5, 20 y 40 minutos de depósito. Sin embargo, para las películas depositadas en 60 minutos, la rugosidad disminuye alcanzando valores menores al del sustrato FTO. Es importante notar que las variaciones en los valores de RMS para las películas fabricadas en 5, 20 y 40 minutos pueden deberse a que no hay homogeneidad tanto en el espesor como en la morfología superficial de las películas obtenidas, lo cual puede observarse en las imágenes de SEM.

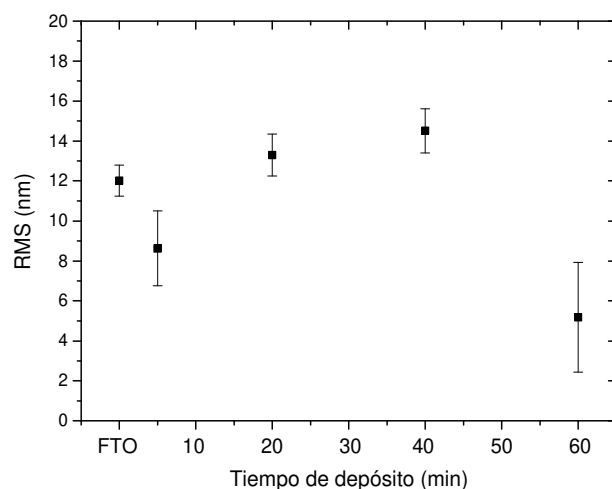


Figura 4.22. Valores de rugosidad promedio representativos de capas compactas de TiO_2 fabricadas mediante el método de recubrimiento por inmersión. Las barras de error representan la desviación estándar de los valores de RMS obtenidos en tres lugares diferentes de la superficie de las capas compactas.

4.4.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.23 se muestran imágenes de la superficie del sustrato FTO con diferentes ampliificaciones. En la Figura 4.24 se muestran imágenes de la superficie de las capas compactas de TiO_2 . Para las capas compactas fabricadas con 5 y 10 minutos de depósito (Figura 4.24a-b), no se observa un cambio aparente en la superficie del sustrato. Sin embargo, después de 15 minutos (Figura 4.24c) comienzan a observarse algunas partículas que se depositan sobre la superficie, cuyo tamaño es mucho menor que el de las partículas del FTO. En estas imágenes, de igual manera que en las obtenidas por AFM, se puede observar que el depósito de la capa compacta por el método de inmersión no cubre totalmente la superficie del sustrato. Esto sugiere que el material depositado por inmersión se va adsorbiendo en pequeñas cantidades (partículas más pequeñas comparadas con las depositadas por rocío pirolítico), como se encuentra reportado en la literatura.¹³ Adicionalmente, en las imágenes de SEM con ampliificaciones de 500 X se puede observar que el depósito de las capas compactas depositadas por este método no se llevó a cabo de una manera homogénea, pues la superficie no tiene un recubrimiento uniforme y, además, presenta fisuras. Esto pudo deberse a un choque térmico que ocurrió cuando se retiraron los sustratos de la solución de

TiCl₄ a 70 °C y se expusieron a temperatura ambiente. Por otro lado, para confirmar que las partículas observadas en las imágenes de SEM correspondían a las capas compactas de TiO₂, se obtuvieron sus espectros EDS, en donde se observa la presencia de Ti y de O en la superficie del sustrato, ver Figura 4.25. De los resultados anteriores, se confirma la hipótesis basada en las mediciones de espectroscopía Raman, de que los espesores de las capas compactas depositadas por inmersión son más pequeños que los obtenidos por rocío pirolítico. No fue posible tomar imágenes de la sección transversal de estas películas, ya que el espesor de las capas compactas era muy pequeño. Adicionalmente, en las imágenes SEM se puede ver que el depósito de las capas compactas depositadas por este método no se llevó a cabo de una manera homogénea, por lo cual, no es posible obtener un espesor representativo de estas películas.

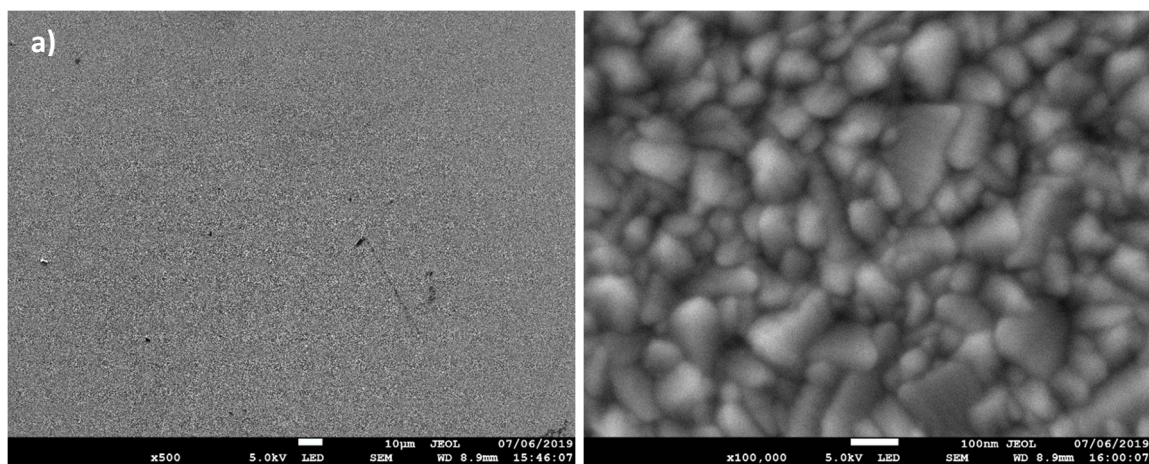
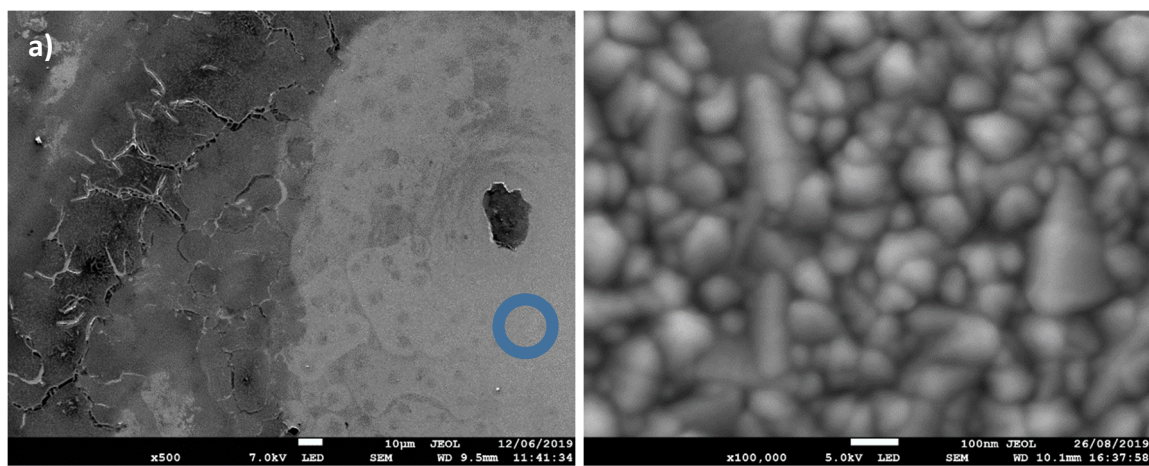
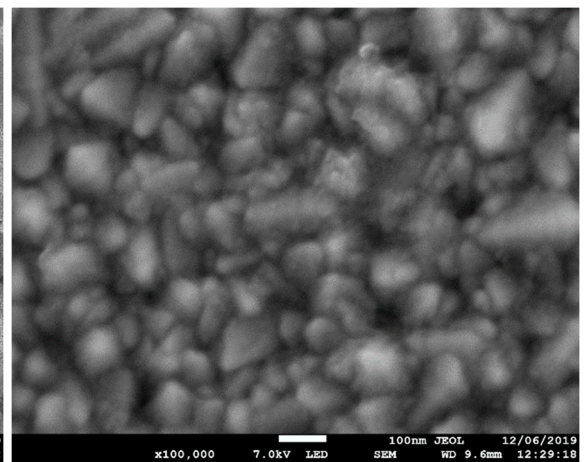
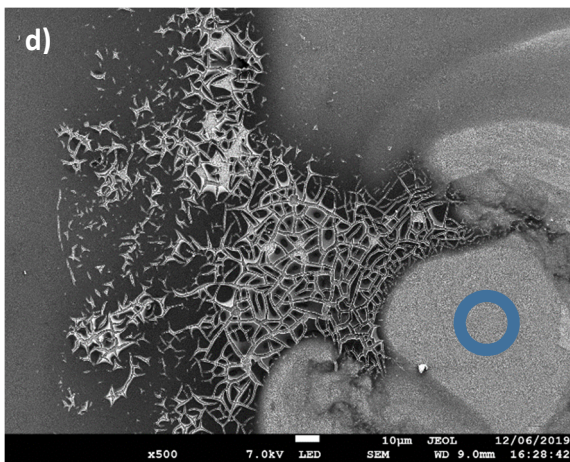
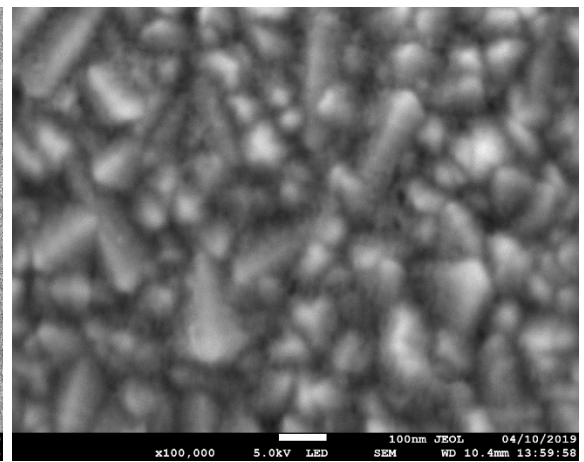
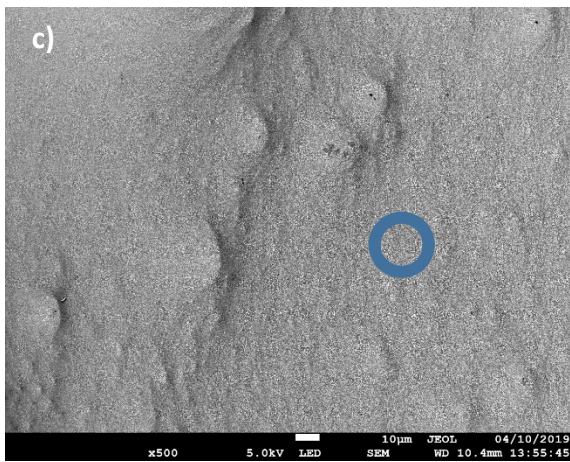
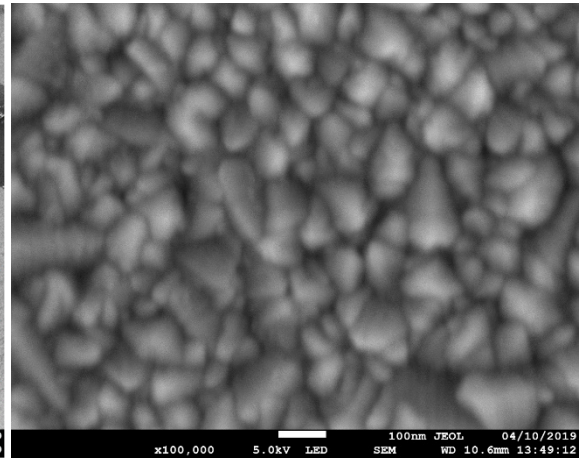
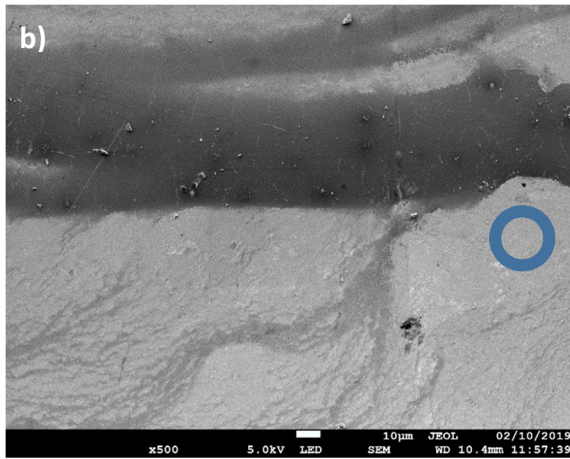


Figura 4.23. Imágenes SEM de la superficie del sustrato FTO con a) 500 X y b) 100,000 X de amplificación.





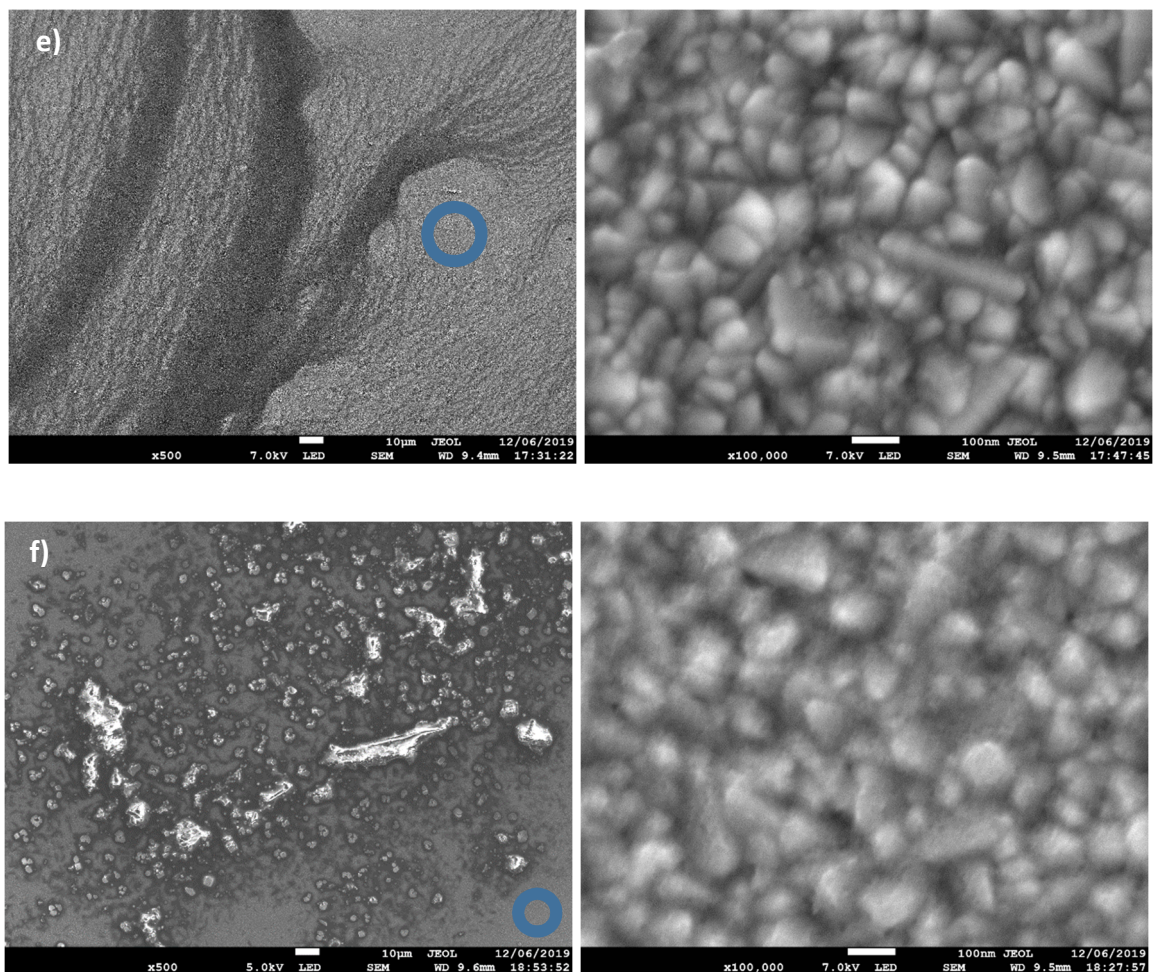
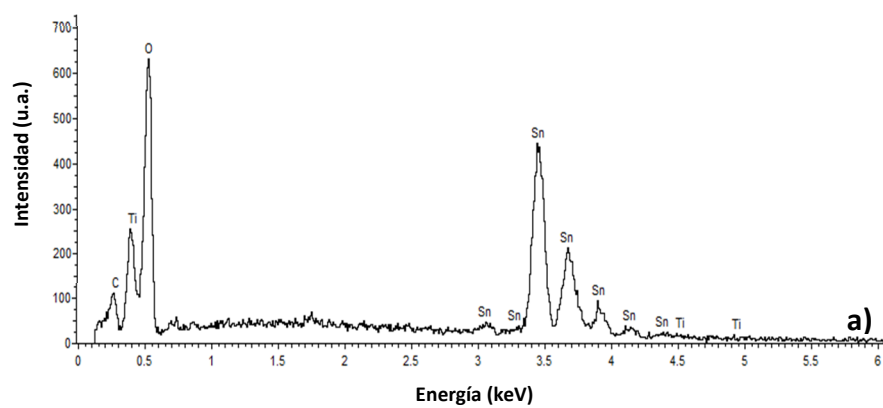
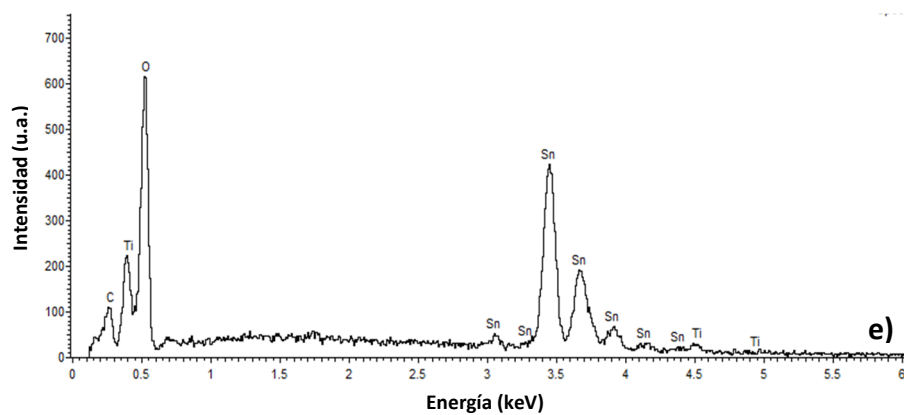
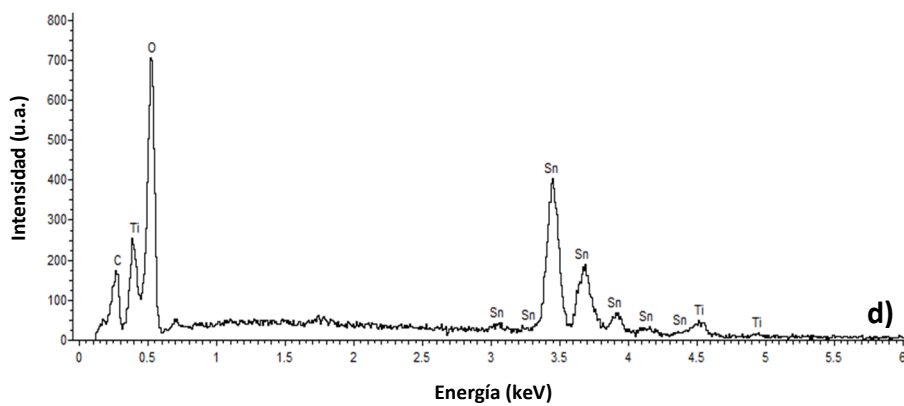
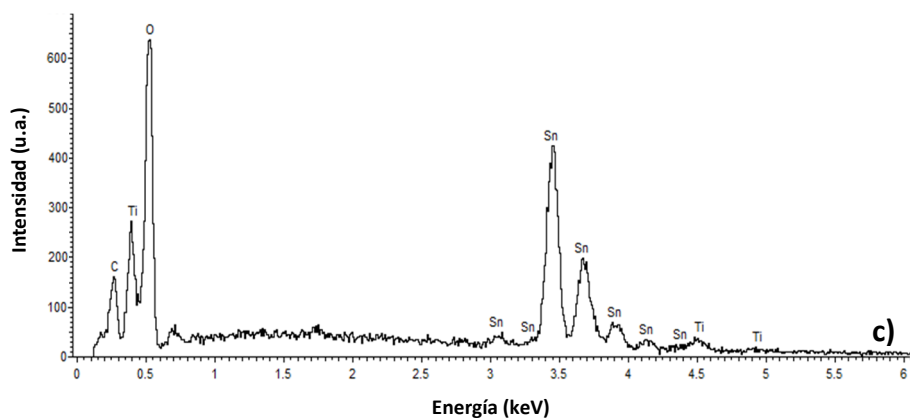
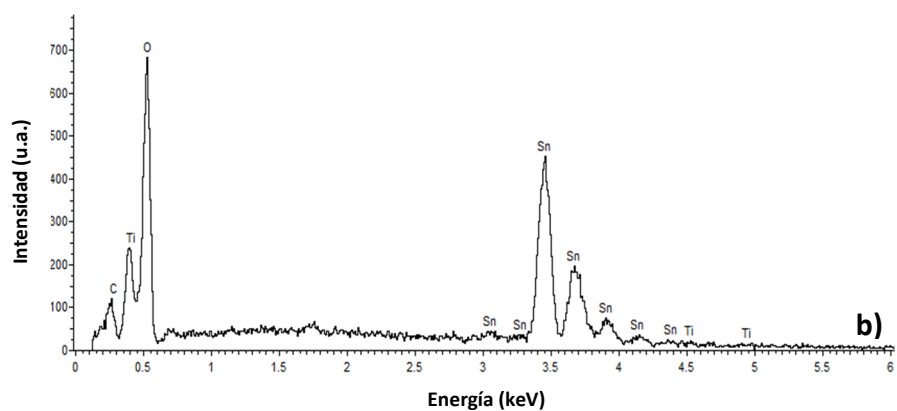


Figura 4.24. Imágenes SEM de la superficie de las capas compactas de TiO_2 con 500 X y 100,000 X de amplificación, fabricadas en a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 40 y f) 60 minutos de depósito. Los círculos azules en las imágenes de 500 X indican las zonas en las que se obtuvieron las imágenes de 100,000 X de amplificación, respectivamente.





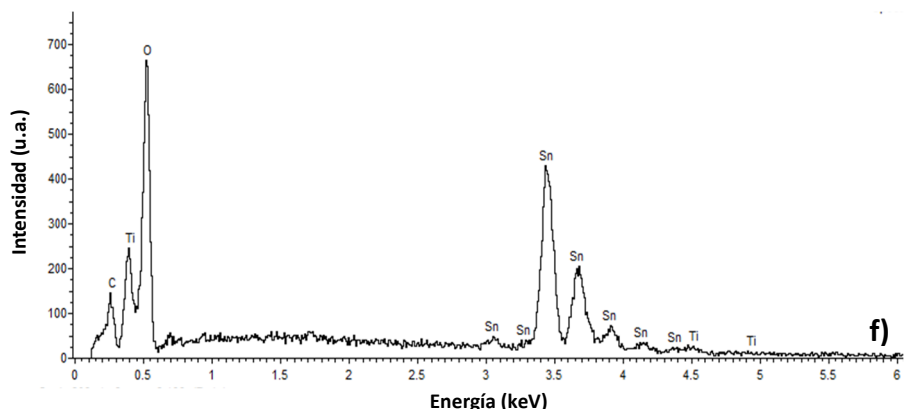


Figura 4.25. Espectros EDS de las capas compactas de TiO_2 fabricadas en a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 40 y f) 60 minutos de depósito.

Analizando las imágenes de AFM y de SEM se infirió que, empleando el método de inmersión se obtuvieron películas delgadas compactas de TiO_2 formadas por partículas pequeñas, las cuales penetran en los poros del FTO y se van acumulando lentamente, logrando un recubrimiento compacto de la superficie del sustrato (ver Figura 4.26).

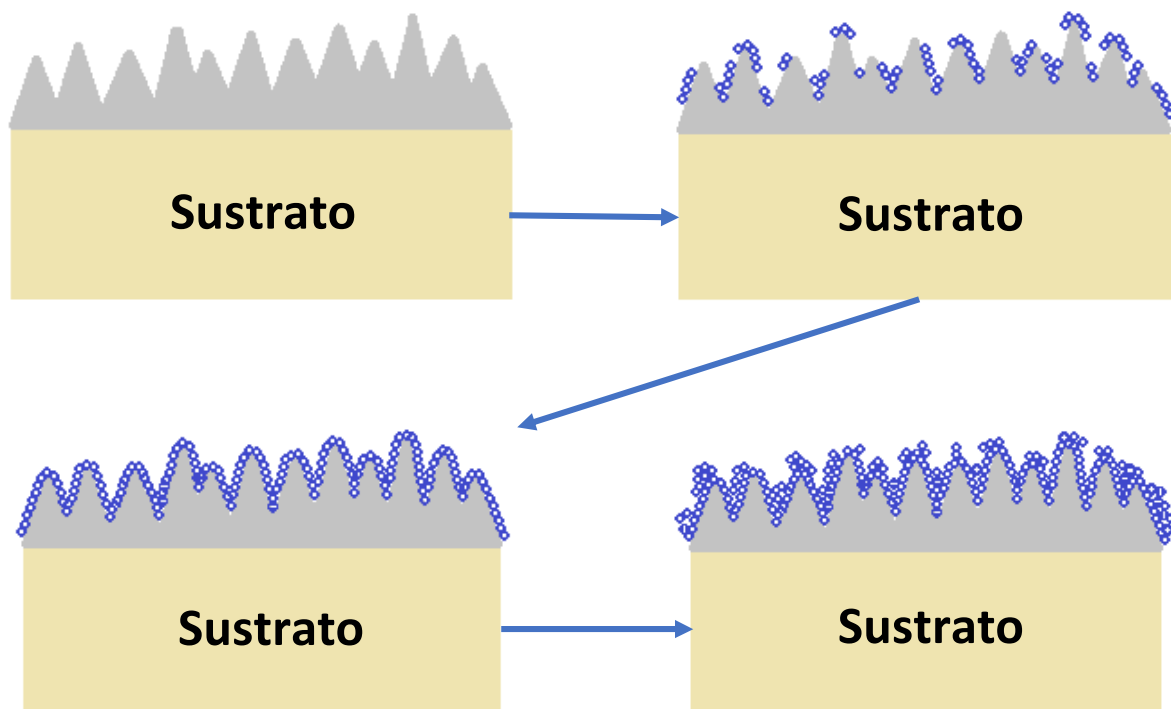


Figura 4.26. Esquema representativo del mecanismo de formación de las capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión, donde las figuras azules representan las partículas de TiO_2 .

De la misma forma que se realizó para las capas compactas depositadas por rocío pirolítico, se calculó el factor de rugosidad para el sustrato FTO, así como para las capas compactas fabricadas en 40 y 60 minutos de depósito, obteniendo valores de 1.113, 1.129 y 1.019, respectivamente. El valor del factor de rugosidad obtenido para la película depositada en 40 minutos es mayor que el del FTO y disminuye cuando el tiempo de depósito aumenta, alcanzando valores menores al del sustrato. Esto sugiere, como se mostrará en la siguiente sección, que el efecto de la capa compacta depositada por inmersión sobre las propiedades fotovoltaicas de las DSSCs es debido principalmente a la rugosidad de la superficie de las películas.

4.4.3 Caracterización fotovoltaica

4.4.3.1 Curvas Densidad de Corriente-Voltaje ($J-V$)

La medición de las curvas de densidad de corriente contra voltaje ($J-V$) para las celdas fabricadas, se llevó a cabo empleando la metodología previamente descrita en el capítulo anterior. De la misma forma que en el apartado 4.3.3.1, se utilizó una máscara⁴⁸ con un área de 0.07 cm^2 . A partir de las curvas $J-V$ se determinó la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el valor de máxima potencia (P_{max}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) de las celdas.

Medición de curvas Densidad de Corriente-Voltaje ($J-V$) para DSSCs con capas compactas depositadas mediante el método de recubrimiento por inmersión

Como se mencionó en el capítulo anterior, se fabricaron capas compactas con diversos tiempos de depósito: 5, 10, 15, 20, 40 y 60 minutos, manteniendo los sustratos en posición horizontal dentro de la solución de TiCl_4 . Estos tiempos fueron tomados del trabajo de Zheng y colaboradores,¹³ donde reportaron un tiempo de depósito óptimo de 20 minutos, sensibilizando las capas compactas de TiO_2 e incorporándolas en DSSCs. Sin embargo, no optimizaron el tiempo de depósito en celdas con capa mesoporosa de TiO_2 sensibilizada con colorante. En nuestro trabajo, las capas compactas depositadas por inmersión se utilizaron en la fabricación de celdas tipo DSSCs, armando cinco celdas por cada tiempo de depósito.

Posteriormente, se midieron las curvas J - V y se determinaron los parámetros fotovoltaicos (V_{oc} , J_{sc} , FF y η) promedios y sus desviaciones estándar. Es necesario mencionar que a todas las celdas fabricadas se les dio un seguimiento durante un mes, midiendo las curvas J - V cada dos días. Este seguimiento se llevó a cabo con el objetivo de identificar los valores máximos y estables de las eficiencias.

En la Figura 4.27, se muestran las curvas J - V representativas de las DSSCs armadas. Como puede observarse, el incorporar capas compactas en las celdas, aumenta el valor del voltaje de circuito abierto y de la densidad de corriente de corto circuito, comparados con los respectivos valores de la celda de referencia. El valor promedio más alto para la J_{sc} se alcanzó en las celdas con las capas compactas obtenidas en 40 minutos, teniendo un valor de 17.245 mA/cm², mientras que el valor promedio más alto de V_{oc} se obtuvo en las celdas con capas compactas fabricadas en 5 minutos, teniendo un valor de 724.8 mV. En las curvas que se encuentran resaltadas en la Figura 4.27, puede verse que el valor de la J_{sc} se incrementa con el tiempo de depósito, llegando a un valor máximo hasta los 40 minutos. Después de este tiempo, se observa una disminución en el valor de la J_{sc} .

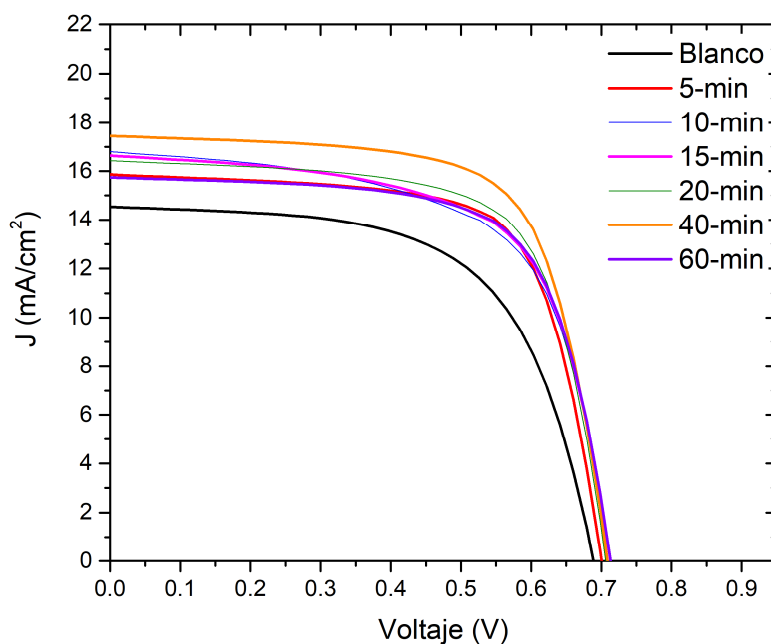


Figura 4.27. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO₂ mediante el método de recubrimiento por inmersión, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta.

En la Figura 4.28, se grafican los valores promedio de V_{oc} , J_{sc} , FF y η , así como sus desviaciones estándar, para celdas con capas compactas de TiO_2 depositadas por el método de inmersión. Se puede observar que el V_{oc} tiene un valor promedio máximo en las DSSCs con capas compactas formadas en 5 minutos y disminuye cuando aumenta el tiempo de depósito. Por otro lado, el valor promedio de la J_{sc} es máximo para las celdas con capas compactas formadas en 40 minutos y se reduce ligeramente cuando el tiempo de depósito aumenta. También se puede notar que, el FF alcanza un valor promedio máximo con 20 minutos y no tiene variaciones significativas cuando el tiempo de depósito se incrementa. En general, las celdas con capas compactas formadas en 20, 40 y 60 minutos de depósito tienen valores de eficiencias promedio similares, el valor máximo encontrado empleando esta metodología se obtuvo en las celdas con capas compactas depositadas en 40 minutos, teniendo un valor de 8.6%.

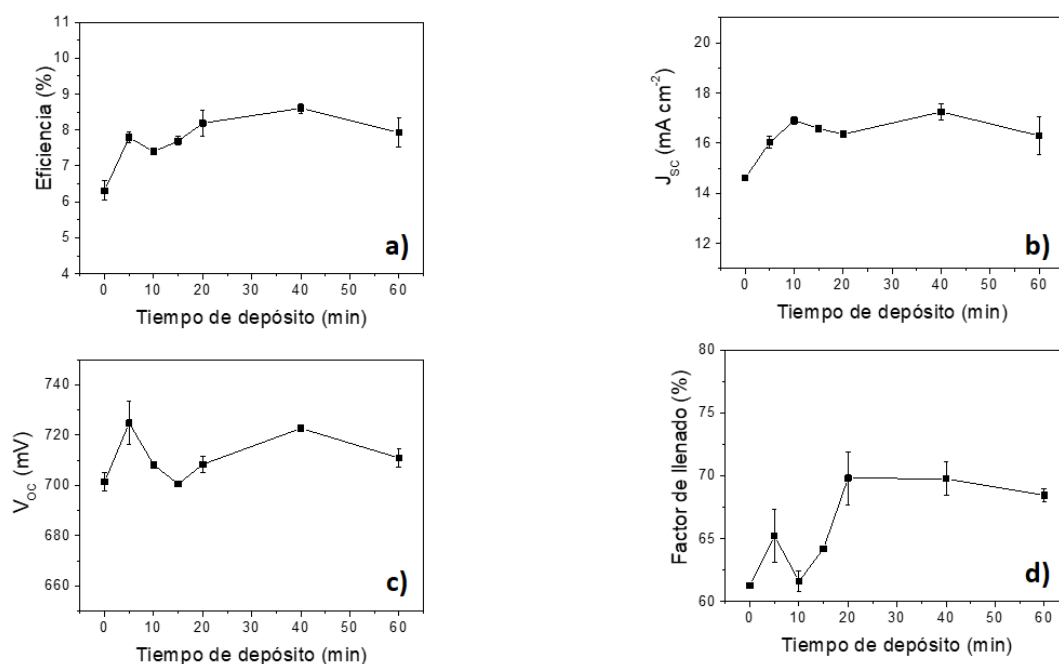


Figura 4.28. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión.

Las DSSCs con capas compactas de TiO_2 se sometieron a un periodo de iluminación (“*light soaking*”) por una hora. Una vez terminado el periodo de iluminación, se midieron las curvas J - V . En la Figura 4.29 se muestran las curvas J - V representativas de estas DSSCs. Se observa

que el periodo de iluminación al que fueron sometidas las DSSCs aumentó los valores de la J_{sc} y del V_{oc} . El valor promedio más alto para la J_{sc} se obtuvo en las celdas con capas compactas fabricadas en 40 minutos de depósito, teniendo un valor de 18.73 mA/cm^2 , mientras que el valor promedio más alto de V_{oc} se obtuvo en las celdas con capas formadas en 5 minutos, teniendo un valor de 725.4 mV . El valor promedio más alto de eficiencia se obtuvo en las celdas con capas compactas depositadas en 40 minutos, dando un valor de 9.44% . Puede verse que el periodo de iluminación mejoró principalmente los valores de la corriente en las DSSCs.

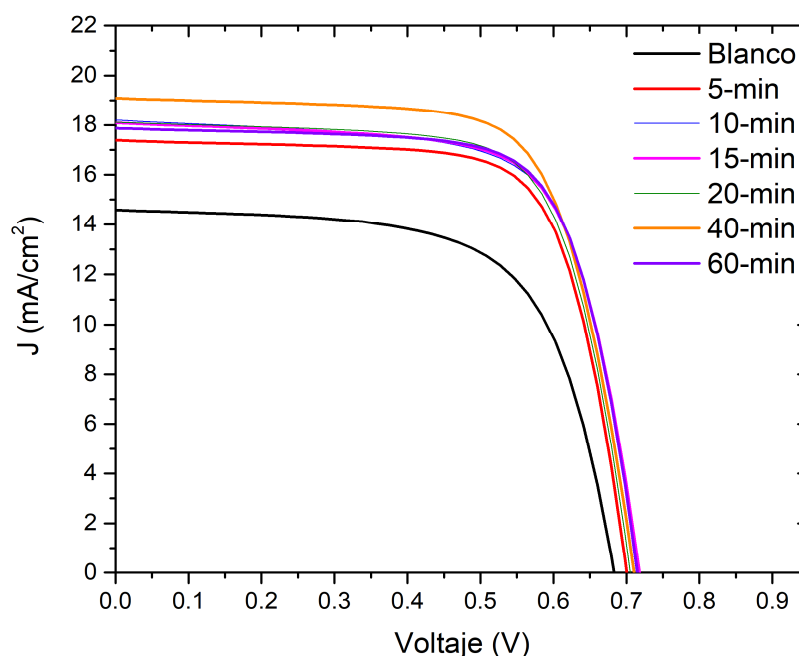


Figura 4.29. Curvas densidad de corriente contra voltaje representativas para DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO_2 después de un periodo de iluminación (“*light soaking*”) de una hora, medidas 4 días después de su fabricación. Las curvas resaltadas sirven de guía para resaltar la tendencia de los parámetros fotovoltaicos con el espesor de la capa compacta.

En la Figura 4.30, se grafican los valores promedio de V_{oc} , J_{sc} , FF y η . Se observa que el V_{oc} tiene un valor promedio máximo en las DSSCs con capas compactas fabricadas en 5 minutos y disminuye con tiempos de depósito más largos, llegando a un valor prácticamente constante a los 20 minutos. Por otro lado, el valor promedio de la J_{sc} es máximo para las celdas con capas compactas formadas en 40 minutos. También se observó que el FF llega a un valor casi constante después de los 20 minutos. Las celdas con capas compactas fabricadas en 20, 40 y

60 minutos tienen valores de eficiencias promedio similares, pero se observó un máximo para las capas depositadas en 40 minutos, teniendo un valor de 9.44%. En general, la incorporación de capas compactas de TiO_2 fabricadas por este método mejoró los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs, en comparación con los obtenidos para las celdas en las que se incorporaron capas compactas por el método de rocío pirolítico.

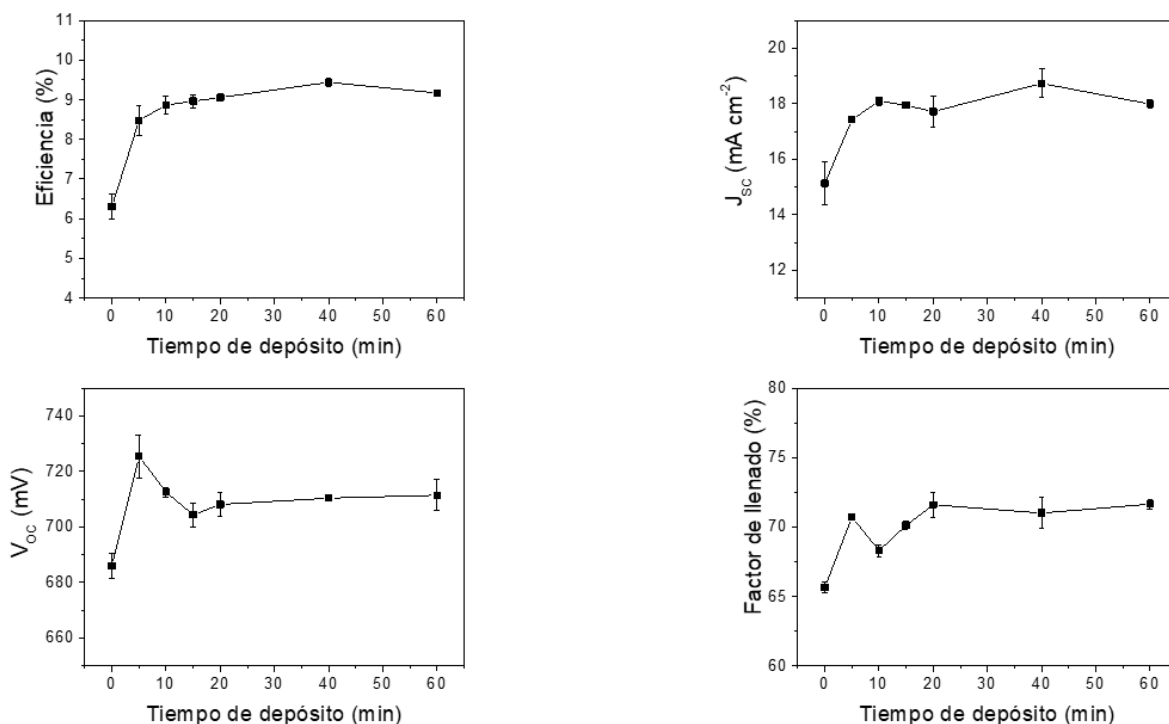


Figura 4.30. Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de DSSCs, medidas 4 días después de su fabricación, a) eficiencia, b) densidad de corriente de corto circuito, c) voltaje de circuito abierto y d) factor de llenado, con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión, después de un periodo de iluminación (*“light soaking”*) de una hora.

4.4.3.2 Decaimientos de voltaje

La medición de los decaimientos de voltaje se llevó a cabo de la misma forma que se describió en el apartado 4.3.3.2.

Medición de decaimientos de voltaje para DSSCs con capas compactas depositadas mediante el método de recubrimiento por inmersión

En la Figura 4.31 se muestran los decaimientos de voltaje para las celdas a las que se les incorporaron capas compactas de TiO_2 por el método de inmersión. Se puede ver que el decaimiento para la celda de referencia (blanco) es rápido, llegando a 0 mV después de 10 segundos de haber apagado la iluminación. Por otro lado, los decaimientos para estas celdas, en general, son más rápidos que los obtenidos para las celdas con capas compactas fabricadas por rocío pirolítico; es decir, después de 30 segundos de haber interrumpido la iluminación, los valores de voltaje llegaron a menos de 100 mV.

En la Figura 4.32 se grafican los valores obtenidos de las constantes de tiempo para las DSSCs de la Figura 4.29.

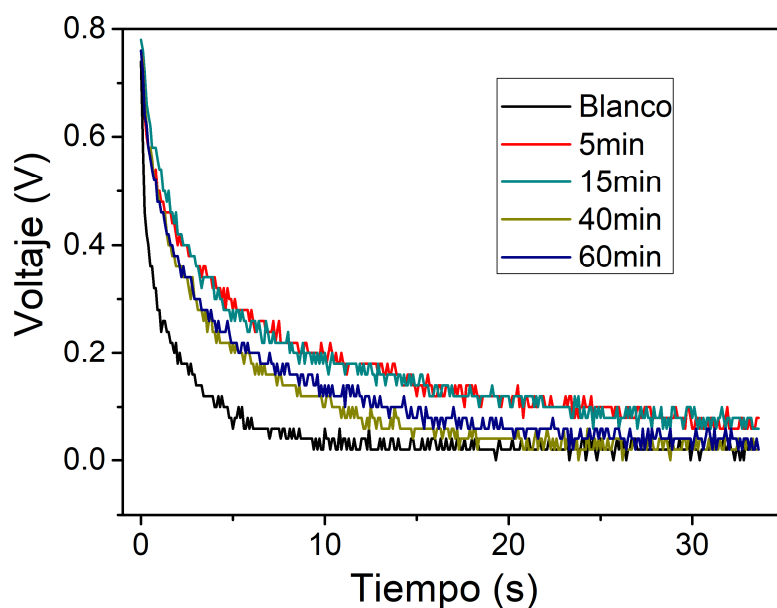


Figura 4.31. Decaimientos de voltaje representativos de DSSCs con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión.

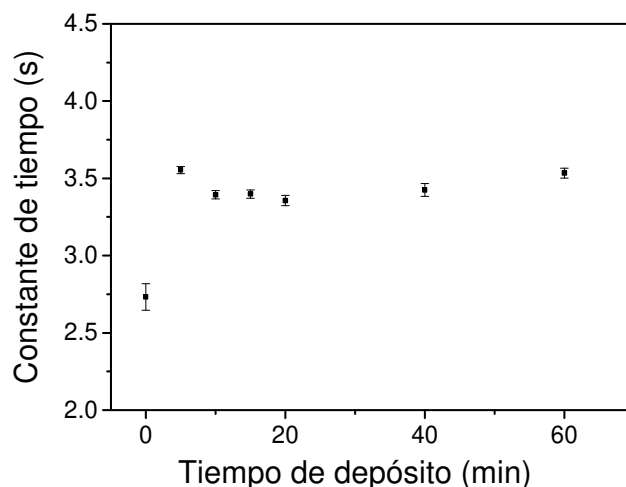
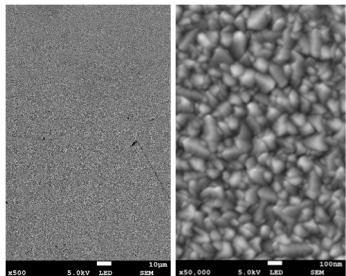
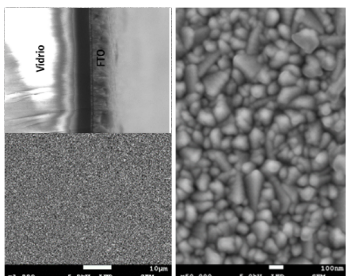
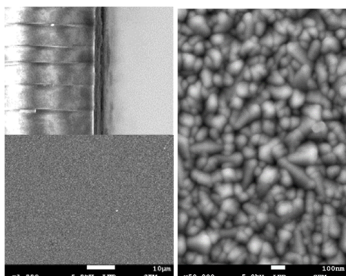
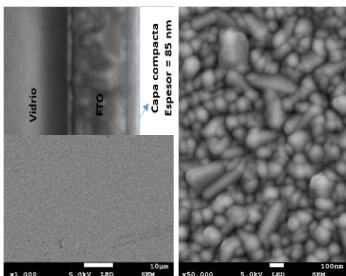


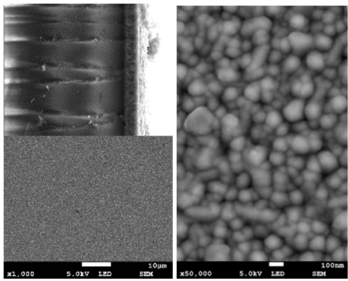
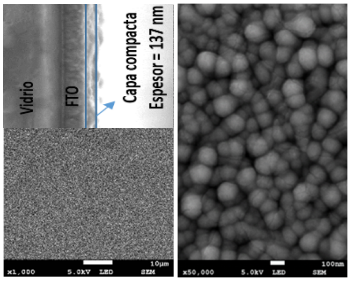
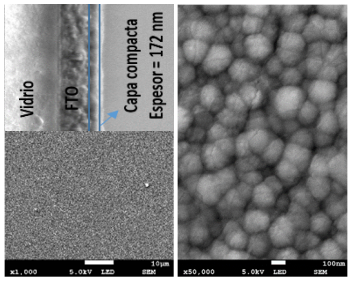
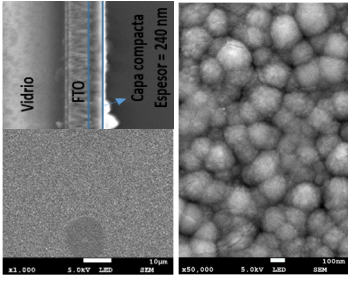
Figura 4.32. Valores de las constantes de tiempo para las DSSCs de la Figura 4.29, celdas representativas con la incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por inmersión. Las barras de error representan el error debido al ajuste utilizando la ecuación 4.

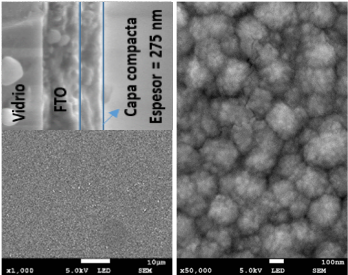
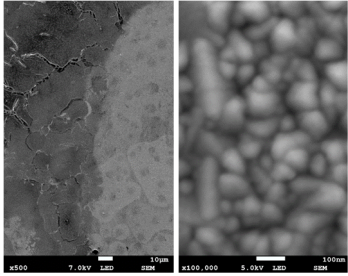
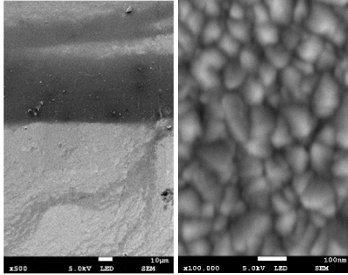
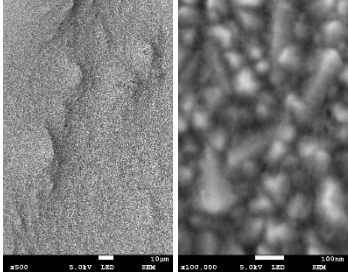
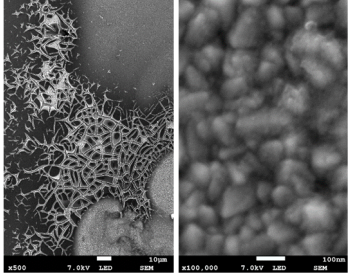
Los resultados obtenidos en la medición de decaimientos de voltaje muestran que la incorporación de capas compactas de TiO_2 en las DSSCs fabricadas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión inhiben parcialmente el proceso de recombinación, pues los valores de las constantes de tiempo son muy parecidos al de la celda de referencia. Sin embargo, los valores obtenidos en la medición de las curvas J - V para las celdas con capas compactas son más altos que los de la referencia. Esto sugiere que la capa compacta, aunque no tiene una morfología y un espesor homogéneo, logró recubrir la superficie del sustrato, como se observó en las imágenes de AFM y de SEM, mejorando los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs.

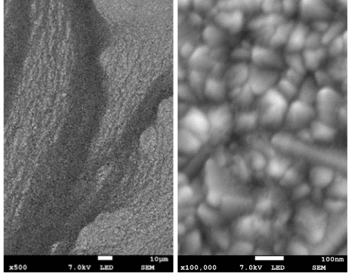
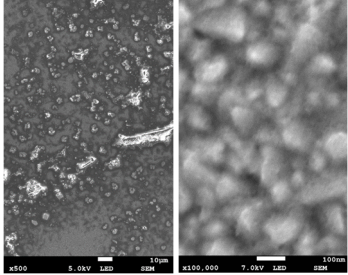
En la tabla 4.1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en el análisis morfológico de las capas compactas de TiO_2 fabricadas por los métodos de recubrimiento por inmersión y rocío pirolítico y en la caracterización fotovoltaica de las DSSCs con la incorporación de capas compactas. Se dan los parámetros fotovoltaicos (promedio) obtenidos en las DSSCs después de haber sido sometidas al tratamiento “*light soaking*” por una hora; así mismo, se muestran los espesores medidos por perfilometría y SEM para las capas compactas fabricadas por rocío pirolítico.

Tabla 4.1. Resumen de los resultados obtenidos en el análisis morfológico de las capas compactas de TiO₂ fabricadas por los métodos de recubrimiento por inmersión y rocío pirolítico y en la caracterización fotovoltaica de las DSSCs, con la incorporación de capas compactas, después de haber sido sometidas al tratamiento “*light soaking*” por una hora.

Muestra (capa compacta)	Espesor (nm) (Perfilometría)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	Eficiencia (%)	Constante de tiempo (s)
FTO 	-	16.2	639.47	62.6	6.44	2.73
1-apl 	60	16.57	664.76	69.1	7.393	3.82
2-apl 	74	16.707	662.13	68.767	7.66	6.76
3-apl  Espesor (SEM) = 85 nm	83	17.55	662.57	67	7.72	7.58

4-apl 	91	16.85	683.63	67.33	7.75	7.06
5-apl  Espesor (SEM) = 137 nm	113	17.61	683.83	71.67	8.55	6.22
10-apl  Espesor (SEM) = 172 nm	130	17.42	656.1	68	7.7	6.59
15-apl  Espesor (SEM) = 240 nm	170	15.96	669.7	71.63	7.79	7.28

20-apl  Espesor (SEM) = 275 nm	223	16.94	675.9	70.9	7.95	7.29
5-min 	-	17.42	725.4	70.7	8.48	3.55
10-min 	-	18.095	712.5	68.3	8.86	3.39
15-min 	-	17.94	704.35	70.1	8.96	3.39
20-min 	-	17.715	708.1	68.35	9.05	3.35

40-min 	-	18.73	710.35	71	9.44	3.42
60-min 	-	17.985	711.45	71.65	9.17	3.53

4.5 Mediciones de potencia contra intensidad de iluminación para las DSSCs optimizadas y sus aplicaciones

El Sol proporciona una intensidad de iluminación directa máxima de hasta 100 mW/cm^2 , equivalente a 100 kilo lux, en la superficie de la Tierra. Sin embargo, en una vivienda, la intensidad de iluminación (indirectamente del Sol y la iluminación artificial) puede reducirse a 1 mW/cm^2 (1 kilo lux), aproximadamente. Una celda solar que funcione de manera eficiente a intensidades de iluminación bajas, podría utilizarse para aplicaciones en interiores. Debido a esto, se decidió hacer un estudio midiendo las curvas J-V de las celdas con capas compactas de TiO_2 depositadas por rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión (celdas con mayor eficiencia, en cada caso) bajo diferentes intensidades de iluminación, para estudiar el efecto que tenía el disminuir la intensidad de la luz incidente, en los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs. Esto se realizó empleando diferentes filtros de densidad neutral.

En la Figura 4.33 se muestra un gráfico de la potencia máxima obtenida para las DSSCs, en función de la intensidad de iluminación. Puede observarse que las celdas con capas compactas depositadas por ambos métodos presentan valores de potencia máxima mayores a los de la celda de referencia, independientemente de la intensidad de iluminación. También

puede verse que, para valores por debajo de 10 mW/cm^2 , el valor de la potencia es mayor en la celda con capa compacta depositada por rocío pirolítico y, al incrementar la intensidad, la potencia es mayor en la celda con capa compacta depositada por inmersión.

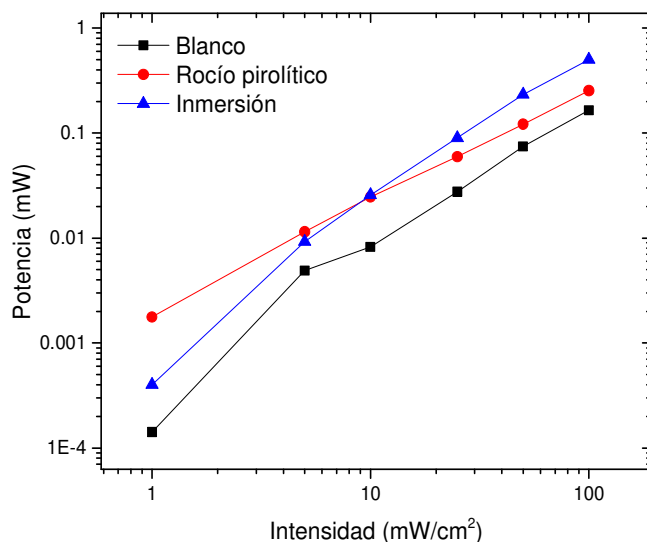


Figura 4.33. Gráfico potencia-intensidad de iluminación, para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión.

Para identificar el factor principal que contribuye al cambio en los valores de la potencia, se graficaron el V_{oc} y la J_{sc} en función de la intensidad de iluminación. En la Figura 4.34 se observa que el valor de la densidad de corriente de corto circuito es mayor para la celda con capa compacta depositada por inmersión, bajo cualquier intensidad de iluminación. Se puede observar que los valores de la J_{sc} para las celdas con capas compactas depositadas por ambos métodos presentan una tendencia lineal en función de la intensidad de iluminación y dichas líneas son paralelas entre sí. Esto sugiere que hay un factor constante que influye en los resultados obtenidos en las mediciones. Como se observó en las imágenes de SEM, los tamaños de partícula y los espesores (los espesores de las capas compactas depositadas por inmersión no fueron obtenidos, pero basados en las mediciones de AFM, SEM, espectroscopía Raman y EDS se concluyó que los espesores son mucho más pequeños que para las capas compactas obtenidas por rocío pirolítico) de las capas compactas depositadas

por rocío pirolítico fueron mayores que los obtenidos para las películas fabricadas por inmersión. Con estas observaciones, se infirió que las capas compactas obtenidas por rocío pirolítico podrían estar absorbiendo (o dispersando) parte de la radiación incidente, reduciendo la cantidad de fotones que llegan a la capa mesoporosa, causando una disminución en los parámetros fotovoltaicos de las celdas. Para confirmar la hipótesis anterior, se obtuvieron los espectros de transmitancia (ver Figura 4.35) de las capas compactas fabricadas por ambos métodos de depósito (5 aplicaciones y 40 min de depósito, respectivamente), con las cuales se alcanzaron los valores de eficiencia más altos en las DSSCs. Para realizar las mediciones, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, modelo Varian Cary 100.

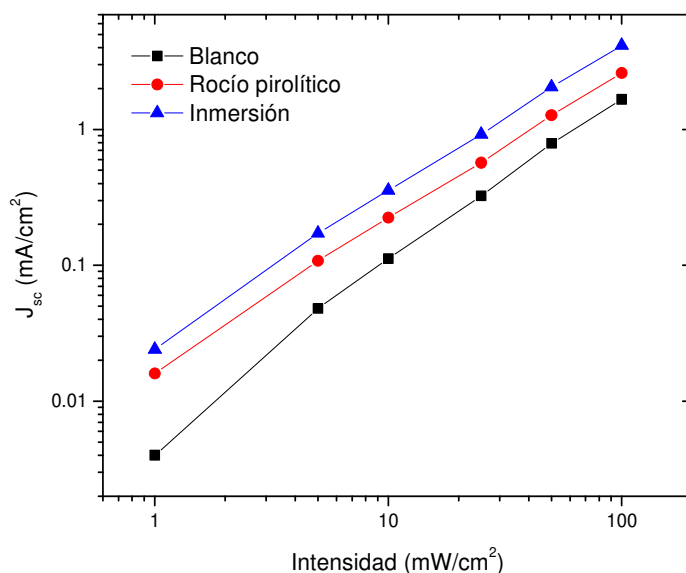


Figura 4.34. Gráfico J_{sc} contra intensidad de iluminación, para DSSCs optimizadas con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión.

En la Figura 4.35 se puede observar que la transmitancia, entre 400 y 800 nm para la capa compacta depositada por inmersión es cercana al 100%, esto se debe a que el espesor de la película es pequeño y permite que la luz incidente la atravesase casi en su totalidad. Sin embargo, para la capa compacta fabricada por rocío pirolítico, se observa una reducción en la transmitancia de $13.2 \pm 3\%$, entre 400 y 800 nm. Este resultado muestra que la capa

compacta está absorbiendo y/o reflejando parte de la radiación incidente sin contribuir a la generación de fotocorriente y voltaje. Como se comentó anteriormente, esto es debido a que el tamaño de las partículas (entre 152 y 160 nm) y el espesor de la capa compacta son grandes. Por lo tanto, incorporar la capa compacta depositada por rocío pirolítico en una DSSC, ocasiona que disminuya la cantidad de fotones que incide sobre el área activa de la celda, reduciendo el valor de la eficiencia. Si la cantidad de fotones que es absorbida y/o reflejada por la capa compacta lograra traspasar la película (sin perder sus propiedades bloqueadoras), la eficiencia aumentaría a $9.8 \pm 0.3\%$, un valor mayor que el obtenido para la celda con capa compacta depositada por inmersión. Esto sugiere que las celdas con capas compactas fabricadas mediante el método de rocío pirolítico podrían mejorar si se tuvieran las condiciones de depósito adecuadas, las cuales permitan recubrir la superficie del sustrato para inhibir el proceso de recombinación en la interfaz sustrato/electrolito, pero con un espesor pequeño que permita una transmisión de la luz cercana al 100%.

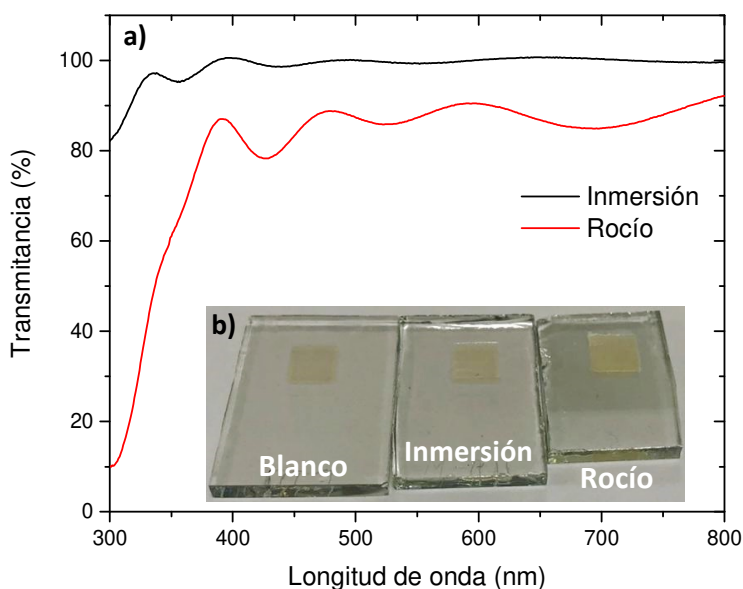


Figura 4.35. a) Espectros de transmitancia para las capas compactas de TiO_2 fabricadas con 5 aplicaciones (rocío pirolítico) y 40 minutos de depósito (inmersión), respectivamente. b) Imágenes del sustrato FTO (blanco) y de las capas compactas fabricadas con 5 aplicaciones y 40 minutos de depósito, donde el cuadro amarillo representa la capa mesoporosa de TiO_2 .

En la Figura 4.36 se muestra el gráfico de V_{oc} en función de la intensidad de iluminación. Se puede ver que el voltaje de circuito abierto es mayor para la celda con capa compacta depositada por rocío pirolítico, en todos los valores de intensidad. Puede observarse que, a intensidades de iluminación bajas, el valor de V_{oc} para la celda con capa compacta depositada por inmersión es muy bajo, siendo este el factor que reduce el valor de la potencia en la DSSC por debajo de 10 mW/cm^2 .

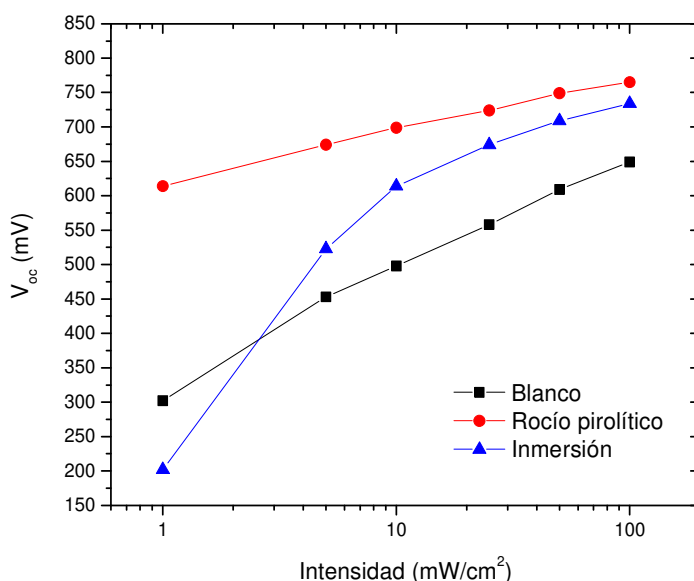


Figura 4.36. Gráfico V_{oc} -intensidad de iluminación, para DSSCs con incorporación de capas compactas de TiO_2 mediante los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión.

Analizando estos gráficos, podemos concluir que las DSSCs (fabricadas en esta tesis) con la incorporación de capas compactas de TiO_2 depositadas por los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión se comportan de manera diferente, dependiendo de la intensidad de iluminación incidente. Para intensidades de iluminación altas (exteriores), se concluye que es mejor utilizar celdas con capas compactas depositadas por el método de inmersión; pero, a intensidades de iluminación bajas (interiores), es mejor utilizar DSSCs con capas compactas depositadas por rocío pirolítico.

Capítulo 5

Conclusiones

A continuación, se resumen los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

Se depositaron capas compactas de TiO_2 mediante los métodos: rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión. Los resultados obtenidos por espectroscopía EDS y micro-Raman muestran, respectivamente, la presencia de Ti y O, y sugieren que las capas compactas se encuentran mayoritariamente en la fase cristalina anatasa.

El espesor de las capas compactas depositadas por rocío pirolítico fue medido mediante las técnicas de perfilometría y SEM. Sin embargo, no se pudieron medir los espesores de las capas compactas fabricadas por inmersión, ya que, como se concluyó al analizar los resultados obtenidos por espectroscopía Raman, AFM, SEM y EDS, se fabricaron películas de TiO_2 delgadas y no homogéneas.

En los dos métodos de depósito se observaron morfologías superficiales diferentes para las capas compactas. Empleando el método de rocío pirolítico, se observó el depósito y crecimiento de partículas grandes de entre 152 y 264 nm, para depósitos entre 5 y 20 aplicaciones. Para los depósitos de 1-4 aplicaciones no se logró cubrir por completo la superficie del sustrato. Para el método de inmersión, se depositaron partículas más pequeñas, las cuales lograron penetrar los poros del sustrato FTO, pero no se logró cubrir por completo al sustrato.

Los valores de RMS fueron en general menores para las capas compactas depositadas por ambos métodos. Esta aseveración es clara únicamente para las capas compactas más gruesas.

Analizando las imágenes de AFM y de SEM se observó que, empleando el método de inmersión se obtuvieron películas compactas de TiO_2 formadas por partículas pequeñas, las cuales penetran en los poros del FTO y se van acumulando lentamente, logrando un recubrimiento compacto de la superficie del sustrato. Adicionalmente, se observó que los depósitos no se llevaron a cabo de una manera homogénea, ya que las películas presentaron fisuras. Esto pudo deberse al cambio de temperatura cuando se retiraron los sustratos de la

solución de TiCl_4 a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y se expusieron a temperatura ambiente. Debido a todo lo anterior, es necesario optimizar las condiciones de depósito para obtener capas compactas homogéneas y, de esta manera, poder realizar una mejor caracterización.

Por otro lado, usando el método de rocío pirolítico se obtuvieron películas gruesas y más homogéneas que las fabricadas por inmersión, formadas por partículas grandes que se adhieren a la superficie del sustrato, las cuales van creciendo conforme aumenta el número de aplicaciones de la capa compacta, esto se observa claramente en las imágenes SEM para las capas depositadas entre 5 y 20 aplicaciones.

En los espectros de transmitancia se observó que la capa compacta fabricada por inmersión transmite casi el 100% de la radiación incidente. Sin embargo, para la película obtenida por rocío pirolítico se observó una disminución en la transmitancia, causada por la absorción y/o reflexión de la luz, debido a que el tamaño de las partículas (alrededor de 152 nm) y el espesor (alrededor de 113 nm) son grandes, comparados con los de la película obtenida por inmersión.

En todos los casos, la presencia de la capa compacta contribuyó positivamente a la eficiencia de las celdas, respecto a la celda de referencia (sin capa compacta).

Para cada método de depósito se encontró un espesor (número de aplicaciones o tiempo de inmersión) óptimo de la capa compacta, que contribuye a un máximo en la eficiencia de las DSSCs. Sin embargo, entre los dos métodos, la eficiencia más alta se obtuvo en las celdas con capas compactas fabricadas por el método de inmersión.

Las capas compactas fabricadas por el método de rocío pirolítico provocaron una disminución en el factor de llenado, conforme aumentó el espesor de la capa compacta, posiblemente debido a un aumento en la resistencia total de la celda causado por el incremento del espesor.

El “*light soaking*” contribuyó positivamente en el aumento de la eficiencia de las DSSCs con y sin capa compacta. En el caso de las celdas con capas compactas depositadas por rocío pirolítico, en general, aumentó el factor de llenado y la densidad de corriente de corto circuito. Para las celdas con capas compactas depositadas por inmersión, aumentó principalmente la corriente de corto circuito. Este aumento del FF con el “*light soaking*” es un fenómeno que,

en nuestro conocimiento, todavía no ha sido reportado en la literatura. Adicionalmente, el “*light soaking*” no afectó el resultado final: las eficiencias fueron más altas para las celdas con capas compactas depositadas por inmersión.

En las mediciones de decaimiento de voltaje, se observó que las DSSCs con capas compactas depositadas por rocío pirolítico presentaron los tiempos de decaimiento más largos, inhibiendo mejor el proceso de recombinación en la interfaz sustrato/electrolito. Sin embargo, debido a que por este método se obtienen capas gruesas formadas por nanopartículas grandes (entre 152 y 264 nm) que absorben y/o reflejan los fotones incidentes, se obtienen eficiencias más bajas comparadas con las DSSCs que contienen capas compactas fabricadas por el método de inmersión.

Perspectiva

En este trabajo se depositaron capas compactas de TiO_2 por los métodos de rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión y se observaron comportamientos interesantes cuando se incorporaron en DSSCs. Sin embargo, en base a los resultados y experiencias, hay algunos detalles que pueden modificarse y otros que pueden incorporarse para mejorar el trabajo y poder hacer un estudio más profundo:

- Para el depósito de capas compactas mediante el método de rocío pirolítico, se pueden optimizar las condiciones experimentales. Uno de los parámetros que podría modificarse es la velocidad de depósito, de manera que se obtenga una distribución de tamaños de las gotas de la solución precursora que permita fabricar películas delgadas homogéneas y con tamaños menores a 100 nm que inhiban el proceso de recombinación en la interfaz sustrato/electrolito. Adicionalmente, estas películas deben permitir que toda o la mayor cantidad posible de la luz incidente se transmita hacia la zona activa de las celdas, mejorando los valores de eficiencia.
- Para el depósito de capas compactas mediante el método de recubrimiento por inmersión, se puede optimizar la temperatura de depósito, con el objetivo de evitar un cambio brusco de temperatura en la superficie del sustrato cuando sea extraído de la solución de TiCl_4 . De esta manera, se podrían obtener películas delgadas con una morfología y espesores homogéneos, permitiendo que se lleve a cabo una caracterización morfológica adecuada.
- Fabricar capas compactas de TiO_2 combinando ambos métodos de depósito, para obtener películas más compactas y homogéneas que las obtenidas en cada método por separado.

Referencias

1. BP. . Statistical Review of World Energy (2018). Available at: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
2. Goswami, D. Y. & Besarati, S. M. World Energy Resources: Solar. World Energy Council 325-468 (Capítulo 8) (2013).
3. Young & Ernst. Solar Energy Investment in Mexico. Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH (2018).
4. Becquerel, A. E. Memoire sur les Effets Electriques Produits sous l’Influence des Rayons Solaires. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **9**, 561–567 (1839).
5. O’Regan, B. & Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature **353**, 737–740 (1991).
6. Best Research-Cell Efficiencies. National Renewable Energy Laboratory. (s.f.). Recuperado el 10 mayo de 2019, de http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
7. Asghar, M. I. et al. Review of stability for advanced dye solar cells. Energy Environ. Sci. **3**, 418–426 (2010).
8. Kalyanasundaram, K. Dye-Sensitized Solar Cells. First edition, EPFL Press, Lausanne, Switzerland. (2010).
9. Kim, M. H. & Kwon, Y. U. Semiconductor CdO as a blocking layer material on DSSC electrode: Mechanism and application. J. Phys. Chem. C **113**, 17176–17182 (2009).
10. Cameron, P. J., Peter, L. M. & Hore, S. How Important is the Back Reaction of Electrons via the Substrate in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells? J. Phys. Chem. B **109**, 930–936 (2005).
11. Kavan, L. & Grätzel, M. Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. Electrochim. Acta **40**, 643–652 (1995).
12. Cameron, P. J. & Peter, L. M. Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. J. Phys. Chem. B **107**, 14394–14400 (2003).
13. Zheng, Y., Klankowski, S., Yang, Y. & Li, J. Preparation and Characterization of TiO₂ Barrier Layers for Dye-Sensitized Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 10679–10686 (2014).
14. Meng, Q. B. et al. Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell. Langmuir **19**, 3572–3574 (2003).
15. Xi-Zhe, L. et al. Recombination reduction in dye-sensitized solar cells by screen-printed TiO₂ underlayers. Chinese Phys. Lett. **23**, 2606–2608 (2006).
16. Askari, M. B., Abadi Vahid, M. M. & Mohsen, M. Types of Solar Cells and

Application. *Am. J. Opt. Photonics* **3**, 94–113 (2015).

17. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
18. Zhang, Q., Dandeneau, C. S., Zhou, X. & Cao, G. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.* **21**, 4087–4108 (2009).
19. Ghann, W. et al. Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Sci. Rep.* **7**, 1–12 (2017).
20. Sathyajothi, S., Jayavel, R. & Dhanemozhi, A. C. The Fabrication of Natural Dye Sensitized Solar Cell (Dssc) based on TiO₂ Using Henna and Beetroot Dye Extracts. *Mater. Today Proc.* **4**, 668–676 (2017).
21. Mathew, S. et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* **6**, 242–247 (2014).
22. Gratzel, M. & Hagfeldt, A. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **33**, 269–277 (2000).
23. Lin, H. A new sight towards dye-sensitized solar cells: material and theoretical. *Trans Tech Publications Ltd, Switzerland.* (2011).
24. Escalante, R. et al. Influence of TiO₂ Film Thickness on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells: Relation Between Optimum Film Thickness and Electron Diffusion Length. *Energy Environ. Focus* **2**, 280–286 (2013).
25. Ito, S., Ishikawa, K., Wen, C. J., Yoshida, S. & Watanabe, T. Dye-sensitized photocells with meso-macroporous TiO₂ film electrodes. *Chem. Soc. Japan* **73**, 2609–2614 (2000).
26. Choi, H. et al. The effect of TiCl₄-treated TiO₂ compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 737–741 (2012).
27. Palomares, E., Clifford, J. N., Haque, S. A., Lutz, T. & Durrant, J. R. Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 475–482 (2003).
28. Wang, Z. S., Yamaguchi, T., Sugihara, H. & Arakawa, H. Significant efficiency improvement of the black dye-sensitized solar cell through protonation of TiO₂ films. *Langmuir* **21**, 4272–4276 (2005).
29. Möllmann, A. et al. Highly Compact TiO₂ Films by Spray Pyrolysis and Application in Perovskite Solar Cells. *Adv. Eng. Mater.* **21**, 1–8 (2019).
30. Khan, M. I. A Study on the Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells. (University of South Florida, 2013).
31. Rahaman, M. N. Ceramic processing and sintering. Second edition, CRC Press, New York. (2003).
32. Long, D. A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman

Scattering by Molecules. Structural Chemistry (2002).

33. Amer, M. S. Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology, RSC Nanoscience & Nanotechnology, UK. (2010).
34. Balamurugan, R. & Muruganand, S. Study of Surface Roughness by Stylus Profilometer and Binary Laser Speckle B/D Counting Techniques. *Int. J. Adv. Res. Electr. Electron. Instrum. Eng.* **4**, 4559–4563 (2015).
35. Jagtap, R. N. & Ambre, A. H. Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **13**, 368–384 (2006).
36. Chatterjee, S., Gadad, S. S. & Kundu, T. K. Atomic Force Microscopy: a tool to unveil the mystery of biological systems. *Reson. - J. Sci. Educ.* 622–642 (2010).
37. Efremov, Y. M. et al. Anisotropy vs isotropy in living cell indentation with AFM. *Sci. Rep.* **9**, 1–12 (2019).
38. Benaglia, S., Gisbert, V. G., Perrino, A. P., Amo, C. A. & Garcia, R. Fast and high-resolution mapping of elastic properties of biomolecules and polymers with bimodal AFM. *Nat. Protoc.* **13**, 2890–2907 (2018).
39. Ruggeri, F. S. et al. Microfluidic deposition for resolving single-molecule protein architecture and heterogeneity. *Nat. Commun.* **9**, 3890–3901 (2018).
40. Nonnenmacher, M., O’Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921–2923 (1991).
41. Nyffenegger, R. M., Penner, R. M. & Schierle, R. Electrostatic force microscopy of silver nanocrystals with nanometer-scale resolution. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1878–1880 (1997).
42. Oliveira, R. R. L. De, Albuquerque, D. A. C. & Cruz, T. G. S. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. in *Atomic Force Microscopy -Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale* (ed. Bellito, V.) (IntechOpen, 2012).
43. Watt, I. M. The principles and practice of electron microscopy. Cambridge University Press **Second edi**, (1997).
44. Villanueva-Cab, J. et al. Photocharging and Band Gap Narrowing Effects on the Performance of Plasmonic Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 31374–31383 (2018).
45. Malvino, A. P. Principios de electrónica. (Mc Graw Hill, 1999).
46. Gupta, S. K., Desai, R., Jha, P. K., Sahoo, S. & Kirin, D. Titanium dioxide synthesized using titanium chloride: size effect study using Raman spectroscopy and photoluminescence. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 350–355 (2010).
47. Ohsaka, T. Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂. *J. Phys. Soc. Japan* **48**, 1661–1668 (1980).

48. Ito, S. et al. Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: Effect of device masking on conversion efficiency. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **14**, 589–601 (2006).
49. Listorti, A. et al. The mechanism behind the beneficial effect of light soaking on injection efficiency and photocurrent in dye sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3494–3501 (2011).
50. Wang, Q., Zhang, Z., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Enhancement of the performance of dye-sensitized solar cell by formation of shallow transport levels under visible light illumination. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7084–7092 (2008).