



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



Depósito y caracterización de capas compactas de TiO₂ por rocío pirolítico con aplicaciones en celdas solares sensibilizadas por colorantes

Presenta:

Rubén de Jesús Sánchez Fernández

para obtener el grado de:

Licenciado en Física

Asesores:

Dra. Rosibel Carrada Legaria

Dr. Julio Villanueva Cab

Puebla, México

Octubre 2024

Agradecimientos

Quiero mostrar mi agradecimiento a cada persona que ha sido apoyo y sostén para la elaboración de esta tesis.

Agradezco al equipo de laboratorio del Ecocampus Valsequillo, a los doctores Evelyn y Eulises por la guía en mi camino a través del laboratorio, a los amigos que hice durante mi estadía; Derek, José y Adán. También agradezco a mi asesor el doctor Julio Villanueva Cab por brindarme las facilidades para elaborar este trabajo y por su tutela, así como agradezco a mi asesora la doctora Rosibel Carrada Legaria por el apoyo que siempre me brindó incluso fuera del aula de clases.

Agradezco al CONAHCYT por permitirme participar en el proyecto “ Celdas Solares (CF-2019-848260)” con apoyo de una beca a lo largo de un año, tanto en el periodo de realización de mis prácticas profesionales como en la elaboración de esta tesis.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas por haber sido el espacio que más visité durante los años que estudié la carrera, el lugar donde conocí el amor a la ciencia y la importancia de cuestionarme todo.

Agradezco a los profesores de la facultad que pusieron su granito de arena para forjar en mí el pensamiento crítico y facilitaron el aprendizaje pese a la complejidad de las materias.

Agradezco a mis amigos, tanto a los que ya conocía de tiempo atrás como Carlos, Abarca y Montserrat; así también, a los que conocí en este camino Joshua, Víctor y Salvador.

Agradezco profundamente a mi familia por siempre apoyarme y creer en mí, aun cuando yo no lo hacía, pero en especial a mi madre Concepción Pastora Fernández del Río que desde que tengo uso de razón me ha enseñado el valor del trabajo duro y nunca ha dudado en brindarme su apoyo en todo.

Por último, quiero agradecer a mi novia Iedani por ser mi fan número uno, mi mejor amiga, mi apoyo y quien sabe hacerme sacar lo mejor de mí.

Por todo, a ustedes:

MUCHAS GRACIAS

Resumen

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs, por sus siglas en inglés “*Dye Sensitized Solar Cells*”), 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 han sugerido que la recombinación en la interfaz sustrato con electrolito puede evitarse con la incorporación de una película delgada compacta de dióxido de titanio.

En este trabajo de tesis se depositaron distintos números de capas compactas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio conductor (FTO, del inglés “*Fluorine-doped Tin Oxide*”) mediante el método de rocío pirolítico. El objetivo de este trabajo se enfoca en medir el grosor, así como estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de capas compactas de TiO_2 . Se caracterizó la superficie y el espesor de las capas compactas por técnicas tales como: perfilometría, espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscopía electrónica de barrido. Las propiedades eléctricas de las capas se caracterizaron mediante la medición de sus curvas Tafel.

Según los resultados obtenidos en esta tesis, sobre la caracterización de cada grupo de capas compactas de TiO_2 : las películas de TiO_2 presentan alteraciones en sus propiedades ópticas conforme se aumenta el número de capas, a su vez se presentan cambios en la distribución del material depositado, lo cual afecta a la homogeneidad de la superficie. Analizando las curvas Tafel, se observó, una variación en la corriente de transferencia conforme aumentaba el número de capas compactas depositadas. Los resultados indican que, existe una alteración notable en las propiedades ópticas y eléctricas de las capas, conforme se aumenta significativamente el número de aplicaciones de material depositado, así como se especifican las consecuencias de usar un reactivo añejado para la elaboración de las películas de TiO_2 .

Contenido

Introducción.....	6
Objetivos.....	7
Objetivo general.....	7
Objetivos específicos	7
Capítulo 1: Antecedentes.....	8
1.1 Celda solar.	8
1.2 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSCs).....	8
1.2.1 Componentes.....	9
1.2.2 Generación de voltaje y fotocorriente	11
1.2.3 Procesos de recombinación de carga.....	12
1.2.4 Capa compacta	12
1.2.5 Principio de funcionamiento	14
Capítulo 2: Métodos de caracterización	15
2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	15
2.2 Perfilometría	16
2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	16
2.4 Unidad de monitoreo de fuente (SMU)	18
Capítulo 3: Metodología.....	19
3.1 Depósito de capa compacta TiO ₂	19
3.1.1 Características del método del depósito por rocío pirolítico	22
3.2 Métodos de caracterización para capas compactas de TiO ₂	24
3.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	24
3.2.1.1 Ancho de banda prohibida.....	24
3.2.2 Perfilometría.....	26
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido	27
3.3 Fabricación de celdas electroquímicas.....	28
3.3.1 Curvas de Tafel	29
3.3.2 Consideraciones para curvas Tafel.....	30

Capítulo 4: Resultados.....	33
4.1 Resultados de UV-Vis	33
4.1.1 Resultados del ancho de banda (band gap, E_g).....	35
4.2 Resultados de perfilometría	36
4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	39
3.4 Resultados curvas Tafel	42
4.5 Recopilación de resultados.	44
Capítulo 5: Conclusiones.....	47
Referencias	49

Introducción

En la actualidad, la búsqueda de fuentes de energía renovable ha tomado una relevancia crucial debido a la creciente demanda energética y los desafíos asociados al cambio climático. Dentro de este contexto, la energía solar se presenta como una de las opciones más viables y sostenibles para satisfacer las necesidades energéticas globales. Las celdas solares, dispositivos capaces de convertir la luz solar en energía eléctrica, juegan un papel fundamental en este escenario. Entre las diversas tecnologías fotovoltaicas disponibles en la actualidad, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs, por sus siglas en inglés "*Dye Sensitized Solar Cells*") destacan como una alternativa prometedora. Estas celdas solares están basadas en una película semiconductor nanoestructurada y porosa que cuenta con 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 susceptible en esta región del espectro, se adsorben en su área superficial moléculas de algún tipo de colorante, las cuales absorben luz en la región del visible¹. 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. El rendimiento de las DSSCs se basa en la combinación de una buena captación de luz visible, una separación eficiente de carga, un transporte relativamente rápido y una recombinación lenta. En las DSSCs típicas, el material conductor de electrones es un óxido semiconductor mesoporoso, como TiO₂ o ZnO, mientras que el transporte de iones en la solución electrolítica proporciona el transporte de carga en la segunda fase. La captación eficiente de luz en el rango visible se logra al adsorber un colorante adecuado en la superficie del óxido metálico.

Sin embargo, a pesar de sus ventajas, las DSSCs enfrentan ciertos desafíos que limitan su eficiencia, como la recombinación de electrones fotogenerados en varias interfaces clave dentro de la celda (por ejemplo, TiO₂ con electrolito, TiO₂ con colorante oxidado y sustrato con electrolito). Esta recombinación reduce significativamente la eficiencia de conversión de energía, y su mitigación se ha convertido en un área clave de investigación. Diversos estudios han sugerido que la incorporación de una película delgada compacta de TiO₂ en la interfaz sustrato y electrolito puede minimizar este efecto, y, por lo tanto, mejorar el rendimiento fotovoltaico. Hasta donde se sabe, no hay un estudio definitivo sobre el efecto que tiene utilizar capas compactas con diferente espesor (número de depósitos) sobre las propiedades de las celdas. Es por ello, que en este trabajo se pretende caracterizar mediante técnicas como espectrofotometría, perfilometría, SEM y curvas de Tafel; el efecto que tiene el incorporar distintos números de capas compactas de TiO₂ obtenidas mediante la técnica de rocío pirolítico.

Objetivos

Objetivo general

Optimizar el grosor de la capa compacta de dióxido de titanio, depositada por rocío pirolítico, para su aplicación en celdas solares.

Objetivos específicos

- Depositar capas compactas de TiO_2 por la técnica de rocío pirolítico.
- Relacionar el número de aplicaciones de capa compacta con su espesor en nanómetros, por mediciones de perfilometría.
- Optimizar el método de aplicación de la capa.
- Caracterizar la capa compacta por los métodos de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y curvas corriente contra voltaje.
- Obtener las curvas Tafel de los diferentes grosores de capa compacta.

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 Celda solar.

Una celda solar es un dispositivo capaz de transformar de manera directa la energía luminosa del Sol en energía eléctrica. Para que esto ocurra, se necesita un material que, al absorber la luz, libere electrones, y, además, que dichos electrones sean recolectados de manera eficiente para luego desplazarse a través de un circuito externo, generando corriente eléctrica al regresar al sistema. Existen diversos materiales semiconductores que cumplen con estas condiciones, pero en la práctica se emplean semiconductores con características específicas que determinan el tipo de celda solar¹.

1.2 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSCs).

Las DSSCs son celdas electroquímicas que transforman la energía luminosa en energía eléctrica, tomando como inspiración el proceso de fotosíntesis de las plantas. Su estructura se basa en una película delgada y porosa de un óxido semiconductor con una banda prohibida ancha (con una brecha energética cercana a 3.2 eV), que presenta una gran área superficial pero no es sensible a la radiación solar en el espectro visible. Para hacer la película sensible en esa región del espectro, se adsorben moléculas de colorante en su extensa área superficial, permitiendo la absorción de luz visible.²

El diseño de las DSSCs incluye diferentes componentes, que se agrupan en tres categorías según la parte de la celda electroquímica a la que pertenecen (Figura 1.1).

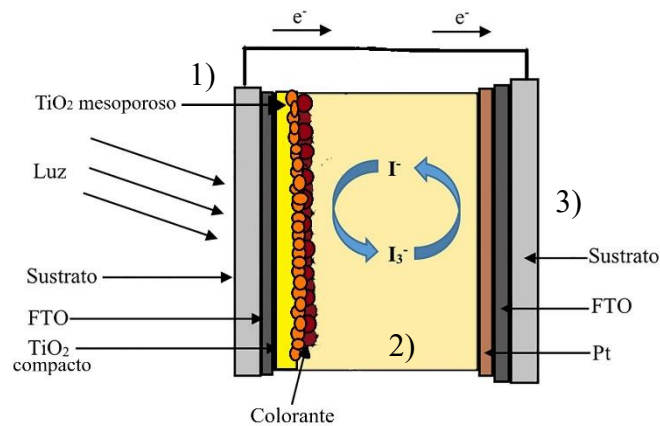


Figura 1.1: Componentes de una celda sensibilizada por colorante

- 1) **Electrodos:** consisten en una película delgada de un óxido semiconductor (generalmente TiO₂) 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.

1.2.1 Componentes.

A continuación, se describen cada uno de los componentes de las celdas DSSCs, resumidos en la Figura 1.1.

Sustratos

Las DSSCs presentan una estructura en forma de sándwich, donde se emplean dos sustratos de un material conductor transparente (TCO) que soportan tanto el electrodo como el contraelectrodo. Estos sustratos deben cumplir con ciertas características: una baja resistividad superficial (aproximadamente 15Ω) y una alta transparencia a la radiación solar en el rango visible-infrarrojo, con un promedio superior al 85%. El óxido de estaño dopado con indio (ITO, por sus siglas en inglés "*Indium-doped Tin Oxide*") es el TCO comúnmente utilizado en dispositivos fotónicos y optoelectrónicos. No obstante, las temperaturas de síntesis que se emplean para los electrodos en las DSSCs ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) afectan la estabilidad térmica del ITO, lo que provoca el desprendimiento de las capas conductoras del vidrio y la aparición de defectos en la superficie del TiO_2 , lo cual puede comprometer la eficiencia de conversión fotovoltaica de las celdas.

Los sustratos que más se utilizan 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 una baja resistividad eléctrica, incluso al someterse a altas temperaturas ($500 \text{ }^\circ\text{C}$). Por lo tanto, el FTO es comúnmente preferido para aplicaciones en DSSCs en comparación con el ITO.³

Película nanoestructurada

Se han investigado diversos óxidos semiconductores de banda ancha (como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , entre otros) como potenciales aceptores de electrones en las DSSCs. Una característica clave que debe tener el semiconductor es una alta movilidad de los portadores de carga, con el fin de minimizar la resistencia en el transporte de electrones. Por ejemplo, la movilidad electrónica del TiO_2 oscila entre 0.1 y $4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mientras que en el ZnO varía entre 205 y $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en materiales en bulto.⁴ No obstante, esta no es la única propiedad relevante para considerar en el uso de óxidos semiconductores en las DSSCs.

Entre los compuestos que se han examinado, el TiO_2 es el más utilizado, debido a las siguientes características: es químicamente estable, no es tóxico, tiene un bajo costo, está disponible en grandes cantidades y cuenta con una mejor afinidad química superficial para la adsorción del colorante.³

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).³

Colorante

El colorante, un complejo metal-orgánico, es el componente fotoactivo de la celda solar, cuya función principal es absorber los fotones del Sol en el espectro visible. Este proceso excita un electrón, llevándolo del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés "*Highest Occupied Molecular Orbital*") al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, por sus siglas en inglés "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*"), para luego inyectarlo en la banda de conducción del TiO_2 . Para ser empleado en una celda fotovoltaica, el colorante debe poseer ciertas características específicas:³

- Un espectro de absorción amplio, en la región del visible, para captar la mayor cantidad posible de radiación solar.
- El coeficiente de extinción (ϵ) del colorante debe ser elevado en todo su espectro de absorción, con el fin de capturar la mayor cantidad de luz posible utilizando una mínima cantidad de colorante.
- El estado excitado del colorante debe estar energéticamente por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor, lo que permite una inyección rápida y eficiente de los 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 basados en rutenio (Ru) han demostrado la mayor eficiencia de conversión y una estabilidad a largo plazo superior. Sin embargo, también se han utilizado colorantes de origen natural como una alternativa más económica y ecológica en comparación con los complejos de rutenio convencionales.^{5,6}

Electrolito

El electrolito desempeña un papel fundamental en la DSSC, ya que proporciona la transferencia 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: baja viscosidad, 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.⁷ Generalmente, el electrolito utilizado en la fabricación de DSSCs es el par redox yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-).³

Contraelectrodo

Para mantener el equilibrio de carga y regenerar los componentes esenciales, la forma oxidada del mediador debe ser reducida por los electrones que circulan a través del circuito externo, pasando por el contraelectrodo. Este componente está constituido por un sustrato de FTO y una película de platino con un grosor de aproximadamente 100 nm. Entre las propiedades del platino destacan: su alta actividad catalítica y su excelente estabilidad química en la reacción de reducción del triyoduro.³

1.2.2 Generación de voltaje y fotocorriente

Generación de voltaje

Cuando la celda se encuentra en la oscuridad y condiciones de circuito abierto, los niveles de Fermi de la capa de TiO_2 y de la solución electrolítica se igualan, dando como resultado un voltaje igual a cero. Cuando la celda se ilumina, aumenta la densidad de electrones en la película de TiO_2 , elevando su nivel de energía de Fermi en comparación con el nivel del par redox, lo que genera una diferencia de potencial entre el electrodo y el contraelectrodo. El voltaje máximo esperado para la celda *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC) es la diferencia energética entre la banda de conducción y el nivel del par redox.¹

Generación de fotocorriente

La generación de fotocorriente depende de tres procesos: generación, inyección y colección de electrones.^{3,8}

1. ***Proceso de generación electrónica:*** Se refiere a la capacidad que tiene el colorante para producir un electrón a partir de un fotón proveniente de alguna fuente externa de iluminación. Cuando los fotones provenientes del Sol inciden sobre la molécula de colorante, aquellos que cuenten con energía suficiente para llevar electrones del nivel HOMO al LUMO son absorbidos, provocando la generación de electrones libres que, consecutivamente, pueden ser inyectados en la banda de conducción del TiO_2 .
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 semiconductor.

- 3. Proceso de colección electrónica:** Un electrón, después de haber sido introducido en la banda de conducción del TiO_2 , tiene una trayectoria difusiva hasta el sustrato conductor, donde es recaudado para generar una corriente eléctrica. Sin embargo, como se mencionó previamente, durante su recorrido 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.

1.2.3 Procesos de recombinación de carga

Hay diversos procesos de pérdida electrónica (recombinación) que tienen lugar en las DSSCs: la transferencia de electrones desde el semiconductor al aceptor de electrones en la solución electrolítica y 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.⁹ 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-triyoduro, 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).¹¹

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 triyoduro 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.^{11,13}

1.2.4 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.¹⁴⁻¹⁷

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.¹⁸

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 triyoduro 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

Nuevamente en el año 2005, Petra J. Cameron y Laurence M. Peter utilizaron el método de rocío pirolítico para depositar capas compactas de TiO_2 sobre un sustrato (FTO). Demostrando así de manera teórica como experimentalmente la influencia de la capa compacta en parámetros como el tiempo de recombinación. También recalcan 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 incremento del tiempo en el decaimiento de voltaje de circuito abierto, después de apagar la iluminación.¹¹

En el año 2012, Hongsik Choi y colaboradores depositaron una capa compacta de TiO_2 sobre un sustrato (FTO) mediante el método de hidrólisis de solución acuosa de $TiCl_4$, con el propósito 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 del 24% en la eficiencia de conversión de energía, en comparación con la celda que no tenía capa compacta.¹⁹

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.²⁰

De los trabajos anteriormente mencionados, se aprecia que el uso de capas compactas de TiO_2 es un método profundamente usado y conocido para la elaboración de celdas solares sensibilizadas por colorantes.

1.2.5 Principio de funcionamiento

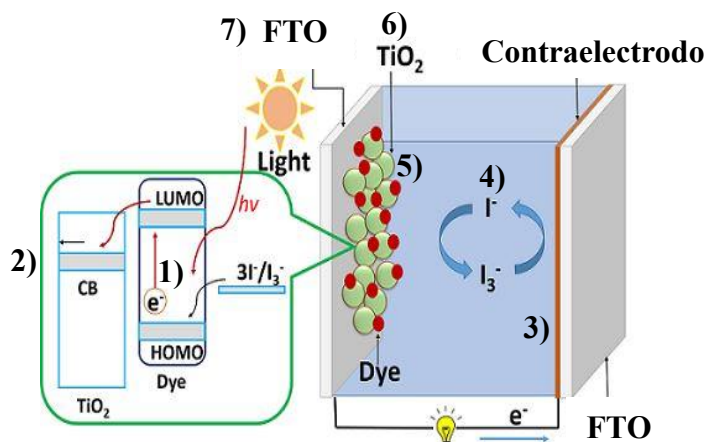


Figura 1.2: Esquema del funcionamiento de una DSSC.³

El funcionamiento de una DSSC se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2 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 se transfiere del nivel HOMO al LUMO. Se estima 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 (2). Este proceso, conocido como inyección, resulta de una separación de cargas entre un electrón y la molécula de colorante fija en la superficie del óxido. Como se observa en la Figura 1.2, para que dicho proceso sea eficiente, es esperada una diferencia mínima de potencial de 0.2 V entre la banda de conducción del óxido semiconductor y el nivel LUMO del colorante.²¹ 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 funge como catalizador en la transferencia de electrones hacia la solución electrolítica (3). Posteriormente, el colorante es reducido por un donador de electrones (4) que se encuentra dentro de la solución electrolítica (típicamente el par redox yoduro-triyoduro). El proceso descrito anteriormente se repite de manera continua mientras la luz incide sobre la celda y, consecuentemente, 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 que se desplazan pueden regenerar una molécula de colorante oxidado (5) o con par redox, ya sea a través del TiO₂ (6) o del FTO (7), estos procesos son conocidos 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 desgaste y generación de electrones.³

Capítulo 2: Métodos de caracterización

En el presente capítulo se hablará brevemente acerca del funcionamiento de los equipos utilizados para la caracterización de las capas compactas de TiO₂.

2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica de espectroscopia de absorción en la que se irradia una muestra con radiación electromagnética en las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, longitudes de onda entre 1 nm a 900 nm; la luz absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas, al equipo que realiza dichas mediciones se le llama espectrofotómetro. Según la sustancia, la muestra absorbe parcialmente los rayos de luz ultravioleta o visible. El resto de la luz, es decir, la luz transmitida, se registra como una función de la longitud de onda mediante un detector adecuado²¹. El detector produce entonces el espectro UV-VIS único de la muestra (también conocido como el “espectro de absorción”).

Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan, según se indica en la Figura 2.1, de:

1. Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
2. Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
3. Un compartimento que contenga la muestra (cubeta).
4. Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Un registrador o sistema de lectura de datos.

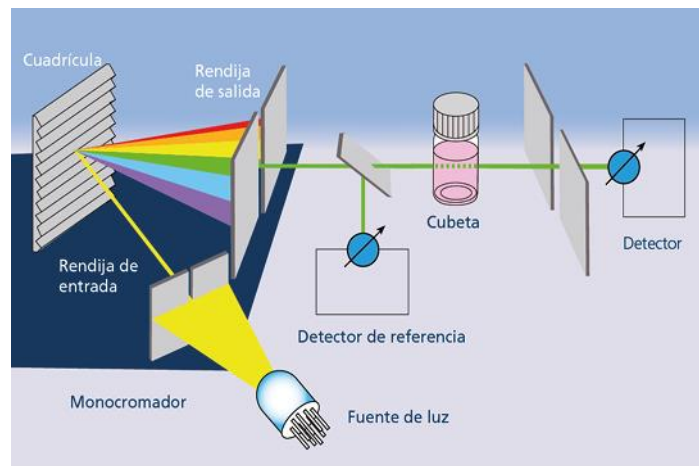


Figura 2.1: Esquema de los componentes de un espectrofotómetro.

2.2 Perfilometría

Un perfilómetro es un instrumento de medición que se utiliza para evaluar las características de una superficie, entre las que destacan la rugosidad, la textura, y la planitud. Según el método de operación los perfilómetros se clasifican en: ópticos, de contacto o láser. En perfilometría de contacto, 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.²²

El funcionamiento básico de un perfilómetro implica el escaneo de una superficie, utilizando diversos métodos como sensores táctiles o tecnologías ópticas. Los datos recopilados se procesan para crear un perfil topográfico detallado.

Este perfil se puede utilizar para evaluar la calidad de la superficie, identificar defectos, o planificar futuras intervenciones. Los puntos básicos en la operación de un perfilómetro son²³:

- **Calibración:** Antes de cualquier operación, el dispositivo debe ser calibrado para asegurar mediciones precisas.
- **Escaneo:** El dispositivo escanea la superficie objetivo, recopilando datos topográficos.
- **Procesamiento de datos:** Los datos recopilados se procesan utilizando software especializado.
- **Análisis y reporte:** Finalmente, se genera un informe detallado que muestra las características de la superficie.

2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Otra manera de analizar la superficie de las capas compactas es mediante la microscopía electrónica de barrido, la cual funciona escaneando una muestra con haces de electrones. Un cañón de electrones dispara estos haces, que luego se aceleran a lo largo de la columna del equipo, durante esta acción, los haces de electrones pasan a través de una serie de lentes y aberturas, que actúan para enfocarlos.²⁴

Esto ocurre en condiciones de vacío, lo que evita que las moléculas o átomos ya presentes en la columna del microscopio interactúen con los electrones generados. Esto garantiza una alta calidad de imágenes.

A continuación, se muestra en la Figura 2.2 los componentes que forman al equipo SEM:

- a) **Fuente de electrones:** genera electrones en la parte superior de la columna del microscopio.
- b) **Lente condensadora:** controla el tamaño del haz y determina la cantidad de electrones que contiene. El tamaño del haz definirá la resolución de la Figura.
- c) **Bobinas de escaneo:** desvían el haz a lo largo de los ejes x - y, para garantizar que se escanee la superficie de la muestra.
- d) **Lente objetivo:** es la última lente de la secuencia de lentes que crean el haz de electrones. Como es la lente más cercana a la muestra, enfoca el haz en un punto muy pequeño de la muestra.

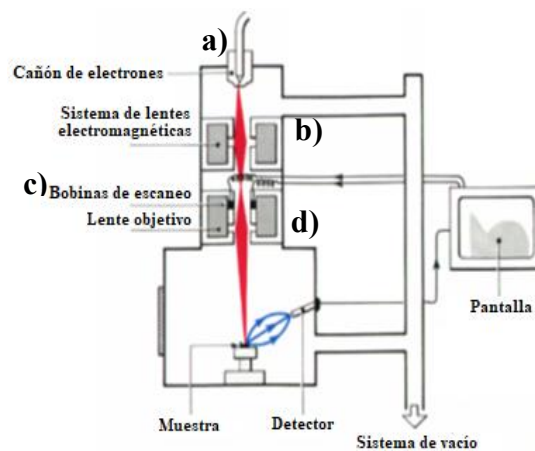


Figura 2.2: Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM).¹

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.²⁴ 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.

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.²⁵

2.4 Unidad de monitoreo de fuente (SMU)

Las unidades de medición de fuente (SMU del inglés *Source Measurement Unit*) combinan en un solo dispositivo las funciones de fuente de energía y medición precisa de voltaje y corriente. Estas unidades son capaces de suministrar voltaje o corriente a un dispositivo bajo prueba mientras miden simultáneamente cómo este responde, permitiendo una caracterización precisa de sus propiedades eléctricas.²⁶

Las SMU pueden funcionar en dos modos principales:

- **Modo de fuente de voltaje:** La SMU suministra un voltaje específico al dispositivo bajo prueba y mide la corriente resultante. Este es un modo comúnmente utilizado para caracterizar dispositivos como diodos y transistores, donde se necesita aplicar un voltaje constante y analizar cómo varía la corriente.
- **Modo de fuente de corriente:** En este modo, la SMU aplica una corriente específica y mide el voltaje generado en respuesta. Este modo es especialmente útil en la caracterización de dispositivos como celdas solares, donde es necesario medir el voltaje producido bajo diferentes niveles de corriente.

En ambos modos, el SMU tiene la capacidad de realizar mediciones extremadamente precisas, tanto del voltaje como de la corriente, lo que es crucial para obtener curvas J-V (corriente-voltaje) detalladas. Estas curvas son fundamentales para comprender el comportamiento eléctrico de los dispositivos y optimizar su diseño y rendimiento.



Figura 2.3: Ejemplo de un equipo SMU (Keithley 2400).

Capítulo 3: Metodología

En este capítulo se describe la metodología empleada para realizar depósitos de capas compactas de TiO_2 mediante el método de rocío pirolítico, así como su caracterización.

3.1 Depósito de capa compacta TiO_2 .

Primeramente, se cortaron sustratos de vidrio FTO con resistencia de 15Ω (TEC15, Dyesol) con medidas de 2 cm x 1.5 cm haciendo uso de un cortador tipo Fletcher, después de esto se procedió a limpiar los sustratos con baño ultrasónico, usando tres tipos de solventes: agua destilada con jabón, alcohol isopropílico y acetona durante 15 minutos cada uno. Finalmente, antes de empezar con el depósito de capa compacta limpiamos los sustratos con tratamiento de plasma de N_2 durante 15 minutos en un sistema de plasma para laboratorio el cual se muestra en la Figura 3.1 (Diener Zepto B Plasma Semi-automatic).



Figura 3.1: Equipo de plasma usado para la limpieza de las muestras.

Para la elaboración del reactivo TiO_2 a depositar, se trabajó en una cámara de guantes (Figura 3.2) con una atmósfera inerte de N_2 a una presión controlada de 1 atm. Estando dentro de la cámara de guantes, realizamos la solución a depositar en un vial de 25 ml, en él se preparó una mezcla compuesta de 0.75 ml de disopropóxido de titanio (Sigma Aldrich, 75% en isopropanol) en 18 ml de 2-Propanol (Sigma-Aldrich, 99.5% de pureza), tras haber realizado la mezcla se procedió a retirar el vial de la cámara de guantes con el fin de tener preparado el material para el momento del depósito.



Figura 3.2: Cámara de guantes usada para la elaboración del TiO_2 .

Una vez preparado el reactivo, se configuró el equipo para el depósito de capa compacta, para esto, se colocaron los sustratos sobre un equipo de calentamiento eléctrico conectada a un controlador (*programme controller PR 5-3T*), el cual se configuró con un incremento de temperatura, que va desde la temperatura ambiente hasta alcanzar $350\text{ }^\circ\text{C}$ en un tiempo de 15 minutos, todo dentro de una campana de extracción. Los sustratos fueron acomodados de manera continua si debían tener el mismo número de aplicaciones y separados a unos 3 cm de aquellos que tendrían distinto número de depósitos, a todos los sustratos se les colocó una placa de vidrio para delimitar la zona de depósito; y algunos de estos se les añadió cinta Kapton para disminuir el área que tendría la capa compacta, finalmente fueron sujetos con placas de metal para evitar que se movieran durante el depósito.

La solución de TiO_2 fue puesta en el depósito de un aerógrafo de acción sencilla conectada a una toma de aire con presión de 60 psi, dicho aerógrafo tiene recorrido automatizado que se mueve a través de un arco con riel que se encuentra a 12 cm de la superficie de la parrilla y es controlado por un panel de control programado para realizar 10 aplicaciones en un lapso de 11 minutos (Figura 3.2). Se hicieron grupos de 5 sustratos con diferentes números de aplicaciones: 10, 20, 30, 40 y 60. Al finalizar las aplicaciones deseadas, los sustratos fueron sometidos a un tratamiento térmico de $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, para finalmente dejarlos enfriar a temperatura ambiente hasta el siguiente día, dicho tratamiento se realizó con el fin de convertir la estructura del TiO_2 amorfo en una estructura cristalina y conseguir una capa de TiO_2 en fase anatasa, ya que esta es la más usada en celdas solares sensibilizadas por colorante.²⁷

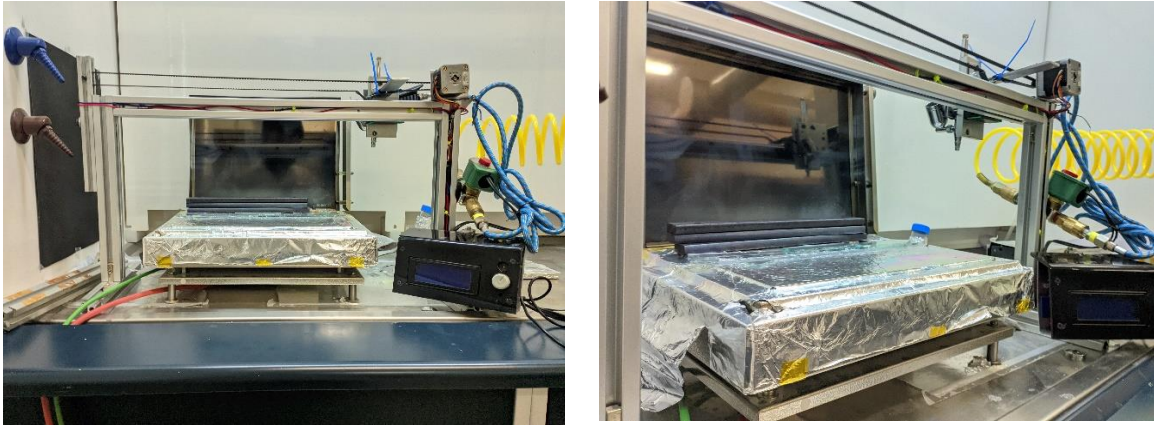
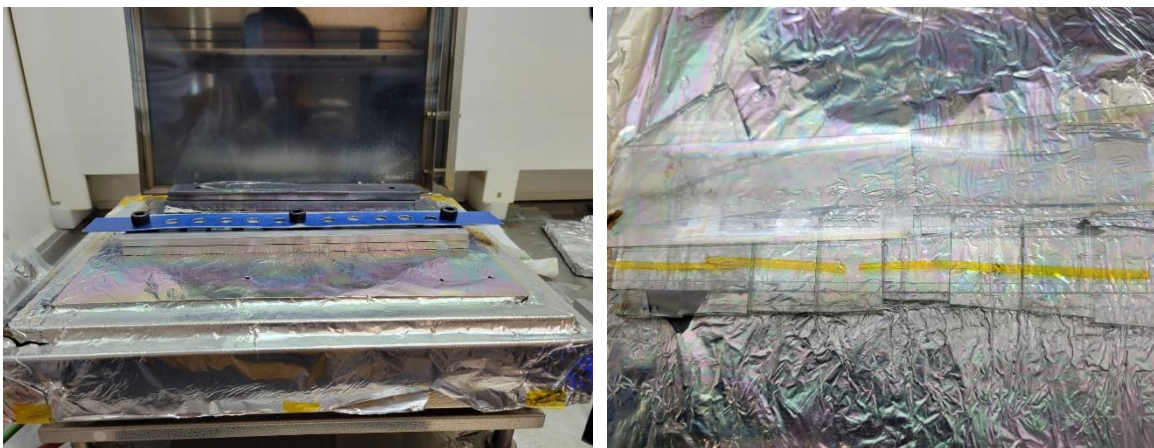


Figura 3.3: Equipo utilizado para el depósito de rocío pirolítico de manera automatizada.

A lo largo de la elaboración de este trabajo se hicieron 4 diferentes lotes; del primer lote se realizaron cuatro muestras con 10 capas, cuatro con 20 y cuatro con 30 capas compactas, dando un total de 12 muestras para este lote, del segundo lote se hicieron 16 muestras con 10, 20, 30 y 40 capas (4 muestras por cada número de capas), para el tercer lote se realizaron depósitos de 10 capas a 3 muestras y finalmente un cuarto lote de 9 muestras (tres muestras de 10 capas, tres de 20 capas y tres de 30 capas), dando en total 40 muestras distintas. El primer lote de muestras se utilizó para determinar las formas adecuadas para agrupar las muestras en función del número de capas a depositar y corroborar la cantidad de material que se utilizaría, todos estos factores son fundamentales porque el motivo principal de este trabajo es optimizar el método de depósito. Al dominar estas variables, procedimos a realizar el segundo lote de muestras con distintos números de capas (10, 20, 30 y 40 respectivamente), tras haber realizado los depósitos descubrimos que tendríamos ciertos obstáculos al momento de caracterizar las capas, por lo que se tuvo que diseñar estrategias para poder caracterizar la película de manera eficiente. Una de estas estrategias fue el uso de mascarillas sobre las muestras durante el depósito de capa compacta, tal como se ve en la Figura 3.4.a, en la fabricación del tercer lote se utilizó dicho arreglo para tener material en zonas estratégicas de las muestras, lamentablemente esta mascarilla no fue útil, ya que el material llegó a escurrirse hacia zonas no deseadas o algunas muestras se movieron durante el depósito, obstaculizando la obtención de capas homogéneas. La solución óptima fue colocar cinta Kapton de manera transversal sobre la muestra antes de hacer el depósito de TiO_2 como se muestra en la Figura 3.4.b, para que de esta manera se tuvieran dos secciones con material semiconductor. Se realizó un cuarto lote de muestras con distintos grosores de capa siguiendo la metodología anteriormente mencionada, se hicieron tres grupos de tres muestras con 10, 30 y 60 capas cada uno, esto con la intención de poder observar una tendencia más marcada entre sí en los análisis que se fueran a realizar. La diferencia entre este lote y el tercero radicó que la cinta se fijaba con mejor precisión sobre las muestras a comparación de la mascarilla utilizada, lo cual ayudó a evitar derrames o corrimientos en zonas donde no era deseado tener

depósito de material; otra diferencia entre este lote y los demás es que se utilizó material reactivo añejo para la elaboración del TiO_2 a depositar, esto se hizo con el propósito de conocer las diferencias que pueden existir en las propiedades de las capas compactas cuando el material depositado se encuentra fresco y cuando está añejado, de existir tales diferencias determinar si esto produce un cambio provechoso o perjudicial para las capas compactas, de no ser benéfico dicho cambio, se indagará la posibilidad de que al aumentar el número de películas depositadas se pueda compensar la oxidación del material.



a) Mascarilla usada para el tercer lote.

b) Ajuste de cinta Kapton para el cuarto lote.

Figura 3.4: Mascarillas usadas para delimitar zonas específicas de las muestras.

A lo largo del proceso experimental se realizaron 40 muestras con capas compactas de TiO_2 , de las cuales 37 fueron seleccionadas para llevar a cabo los procesos de caracterización. En este trabajo, únicamente se presenta una muestra representativa para cada número de capas compactas depositadas, correspondiente a los lotes dos y cuatro. Para facilitar la exposición de los resultados, en las siguientes secciones dichas muestras se agruparán en dos categorías: Lote 1, correspondiente a las muestras que no utilizaron cinta Kapton durante el depósito, y Lote 2, que incluye aquellas en las que sí se empleó cinta Kapton y se les depositó material reactivo añejo (de aproximadamente 2 años de antigüedad).

3.1.1 Características del método del depósito por rocío pirolítico.

El método por rocío pirolítico es la técnica más utilizada como primera etapa en la fabricación de celdas solares en diversos laboratorios. Durante dicho proceso, el reactivo es esparcido en forma de rocío hacia el sustrato de manera intermitente, ya que al caer una gota sobre el material este modifica su temperatura y se requiere de un periodo de tiempo para compensar dicha diferencia, por lo que entre cada vuelta recorrida por el aspersor existe un intervalo de

10 segundos antes de continuar con el siguiente depósito. Los componentes del reactivo reaccionan para formar un nuevo compuesto químico en la superficie del sustrato y algunos productos resultantes son liberados al ambiente de trabajo. En el método de depósito por rocío pirolítico los parámetros del proceso, como la solución reactiva, la distancia del aerógrafo a los sustratos, la atomización de la solución, el transporte de aerosoles, la descomposición del reactivo y la temperatura a la que se encuentran las muestras son muy importantes al estudiar la estructura y superficie de las películas delgadas; cada una de estas variables se ajusta de acuerdo con las características químicas y físicas finales del material objetivo; estos ajustes afectan el resto de las etapas, hasta cierto punto, en la Figura 3.5 se aprecian las variables de la distancia muestra/aerógrafo y temperatura usadas para estos depósitos. Durante la pirólisis del aerosol, se llevan a cabo diferentes pasos: ²⁶

- a) En el primer paso, una solución acuosa del reactivo se convierte en aerosol mediante una boquilla de pulverización y se produce la evaporación del disolvente.
- b) Después, 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 formación de películas delgadas de óxido metálico sobre el sustrato.
- e) Finalmente, el crecimiento de los núcleos se produce al someter las capas a tratamiento térmico, esto conduce a la formación de una capa delgada continua de dióxido de titanio en fase anatasa.

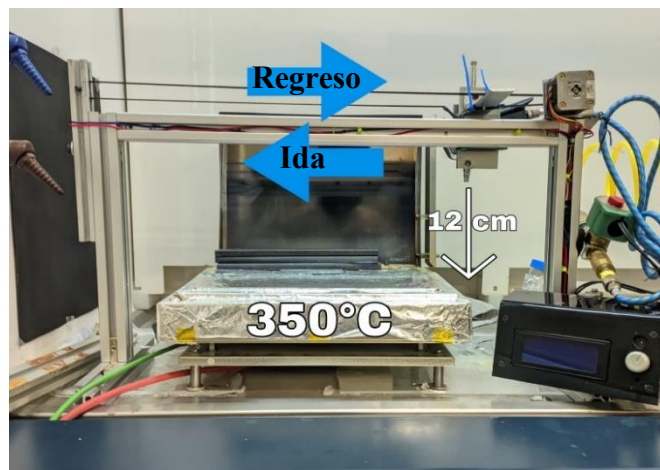


Figura 3.5: Sistema semiautomático para el depósito de capas compacta por rocío pirolítico.

3.2 Métodos de caracterización para capas compactas de TiO₂.

3.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

En la Figura 3.6 se muestra el equipo que se utilizó para las mediciones de transmitancia, el cual es un espectrofotómetro marca CARY, modelo 100 Scan, que abarca una región del espectro electromagnético de 200 a 800 nanómetros (nm).

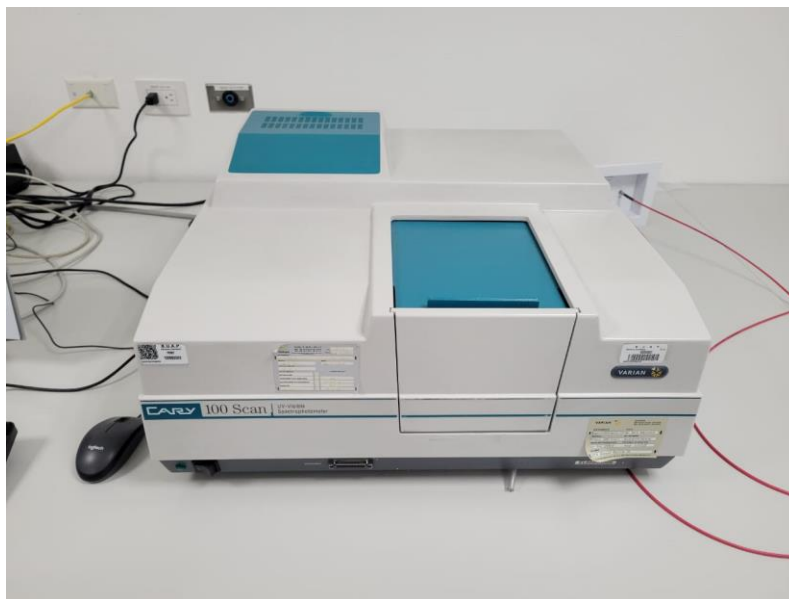


Figura 3.6: Espectrofotómetro usado para las mediciones UV-Vis.

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber fotones, entre ellas los correspondientes dentro del espectro UV-Visible. Las longitudes de onda que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica) por esto se utilizó el equipo de espectrofotometría (UV-Vis) para conocer el porcentaje de transmitancia (T) de las capas depositadas, así como su ancho de banda prohibida (E_g).

3.2.1.1 Cálculo del ancho de banda prohibida.

El ancho de banda prohibida o band gap, es la energía necesaria para promover que un electrón de valencia unido a un átomo se convierta en un electrón de conducción, el cual puede moverse libremente dentro de la red cristalina y servir como portador de carga para conducir la corriente eléctrica. Si la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción está completamente vacía, los electrones no pueden moverse en el material; sin embargo, si algunos electrones se transfieren de la banda de valencia a la banda de

conducción, entonces la corriente puede fluir. Por lo tanto, la banda prohibida es un factor importante que determina la conductividad eléctrica de un sólido. Los materiales con anchos de banda prohibida grandes son generalmente aislantes, los que tienen anchos de banda más pequeños son semiconductores, mientras que los conductores tienen anchos de banda muy pequeños o ninguno, porque las bandas de valencia y conducción se superponen. En el caso del TiO_2 la literatura reporta un valor de $E_g = 3.2 \text{ eV}$, para su fase anatasa.²⁸ Para calcular el band gap de un material a partir de datos experimentales, como los obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis, se utiliza el análisis de la gráfica de Tauc, descrita por la ecuación²⁸:

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Donde:

- $\alpha = -\ln\left(\frac{T}{100}\right)$ y es el coeficiente de absorción en términos de la transmitancia (T). La transmitancia (T) es la fracción de la luz incidente que atraviesa el material.
- $h\nu$ la energía de los fotones incidentes, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz.
- E_g es el ancho de banda prohibida o band gap que buscamos determinar.
- A es una constante que depende de las propiedades del material.
- γ es un exponente que depende del tipo de transición electrónica presente en el material. Este valor toma diferentes formas según la naturaleza del salto electrónico:
 - Una transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción tiene $\gamma=2$.
 - Para la transición indirecta se usa $\gamma=\frac{1}{2}$.

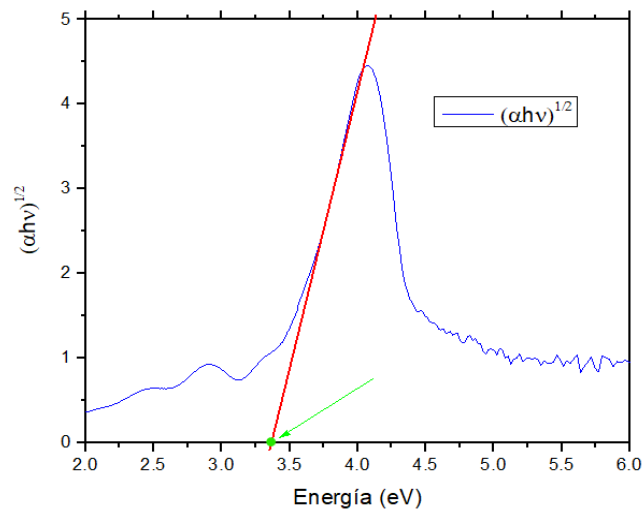


Figura 3.7: Ejemplo del método Tauc, donde la flecha indica el valor de E_g .

En la Figura 3.7 se ilustra el método que se usó para obtener el band gap de las capas compactas de TiO₂. El proceso para determinar el ancho de banda prohibida a partir de la ecuación de Tauc comienza con la obtención del espectro de transmitancia del material en estudio, a partir del cual se calcula el coeficiente de absorción α , a su vez se calcula $h\nu$ para todo el rango de longitudes de onda en las que midió el UV-Vis, mientras que γ se escoge según el material que se esté estudiando. Estos resultados se emplean para trazar una gráfica, comúnmente denominada gráfica de Tauc, que representa $(\alpha h\nu)^\gamma$ en el eje de las ordenadas (eje y) y la energía fotónica $h\nu$ en el eje de las abscisas (eje x). El método de extrapolación consiste en seleccionar la parte lineal de la curva de Tauc, la cual se encuentra en la región donde el material absorbe significativamente y extenderla hasta interceptar a la abscisa (línea roja en la Figura 3.7), dicho punto de intersección indica el ancho de la banda prohibida del material y es el que se encuentra marcado en color verde en la Figura 3.7.

3.2.2 Perfilometría.

Esta técnica se empleó para determinar el espesor de las capas compactas de TiO₂, utilizando un perfilómetro, marca Veeco (Bruker), modelo DEKTAK 150 que se puede ver en la Figura 3.8. Se usó una punta de diamante de 12.5 μm de radio, que puede medir espesores de hasta 1 nm.

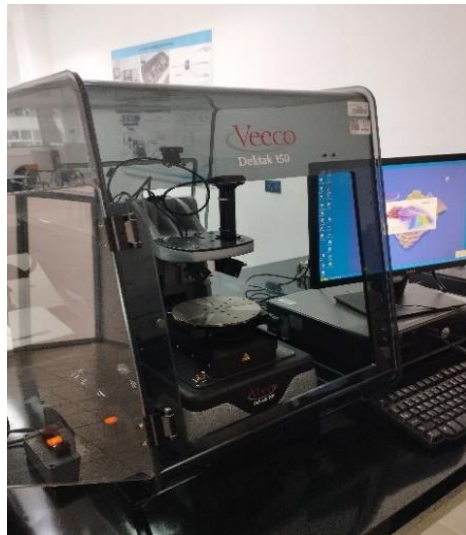


Figura 3.8: Equipo de perfilometría utilizado para la caracterización de espesores de capa compacta.

Con ayuda de la Figura 3.9 se describirá como se obtiene el valor del espesor de las películas depositadas. Esta Figura corresponde a la gráfica del perfil de una muestra medida por el perfilómetro, en esta se aprecia una pendiente que inicia a partir de los 600 μm hasta los 1000 μm , dicho incremento señala la presencia de la capa compacta depositada sobre la muestra,

como si de un escalón se tratase. Pasando los 1000 μm se aprecia que la gráfica mantiene una estabilidad alrededor de los 240 nm, esto nos indica que a partir de este punto lo descrito por la gráfica es la película depositada, la cual se marca con la línea morada de la Figura 3.9. Dicha línea indica que el grosor de la capa compacta se encuentra en un valor aproximado de 240 nm.

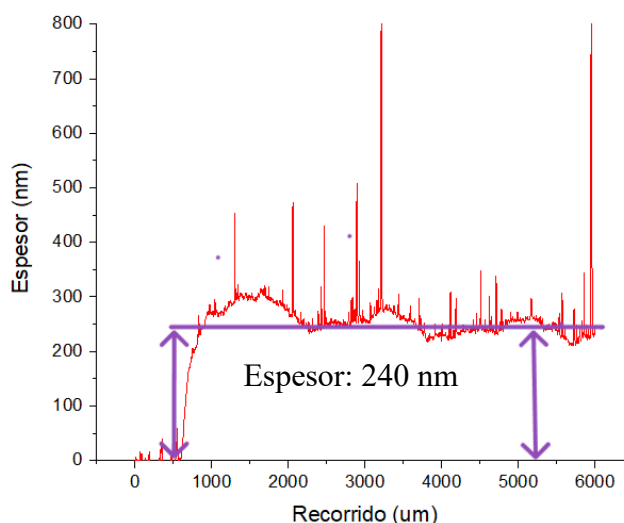


Figura 3.9: Gráfica del perfil de una muestra y metodología usada para la obtención de su espesor.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para determinar la homogeneidad de la superficie de las capas se empleó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución JSM-5400LV *Schottky Field Emission Scanning Electron* (JEOL, Tokio, Japón). Para las mediciones se cortó un pedazo de las muestras usadas para las mediciones de UV-Vis y perfilometría con medidas alrededor de 0.4 cm por 1 cm, ya que el equipo de SEM no permite colocar muchas muestras del tamaño de los sustratos hechos para las mediciones, en Figura 3.10 se muestra el equipo usado.



Figura 3.10: Equipo SEM antes de insertar las muestras a medir.

3.3 Fabricación de celdas electroquímicas.

Para la caracterización de la calidad eléctrica de la capa compacta se armaron celdas electroquímicas con distintos grupos de capa compacta, a continuación, se enlistan los componentes de estas y en la Figura 3.11 se muestra el proceso.

- **Electrodo:** Los vidrios con FTO a los que se le depositaron diferentes números de capa compacta fueron usados como electrodos.
- **Solución electrolítica:** Se utilizó solución electrolítica *EL-HPE high performance electrolyte* de Sigma Aldrich, dicha solución se encuentra entre el electrodo y contraelectrodo.
- **Contraelectrodo:** Se limpió un sustrato que solo contenga FTO, del mismo tamaño que las muestras hechas previamente (2 cm x 1.5 cm), para que fuera el contraelectrodo de nuestra celda electroquímica.

Sobre la superficie el electrodo se pusieron cinco pequeños “o ring” con un área de 0.0706 cm² (Figura 3.11.a), donde el “o ring” del centro de la muestra fue rellenado con la solución electrolítica (Figura 3.11.b), hecho esto utilizamos una configuración del tipo emparedado para unir el sistema (Figura 3.11.c), de manera que se colocó el contraelectrodo sobre el electrodo con solución electrolítica, para finalmente sujetar todo el arreglo entre sí con ayuda de unas pinzas (Figura 3.11.d).

En la Figura 3.12 se muestra un esquema que representa la celda electroquímica ya ensamblada.

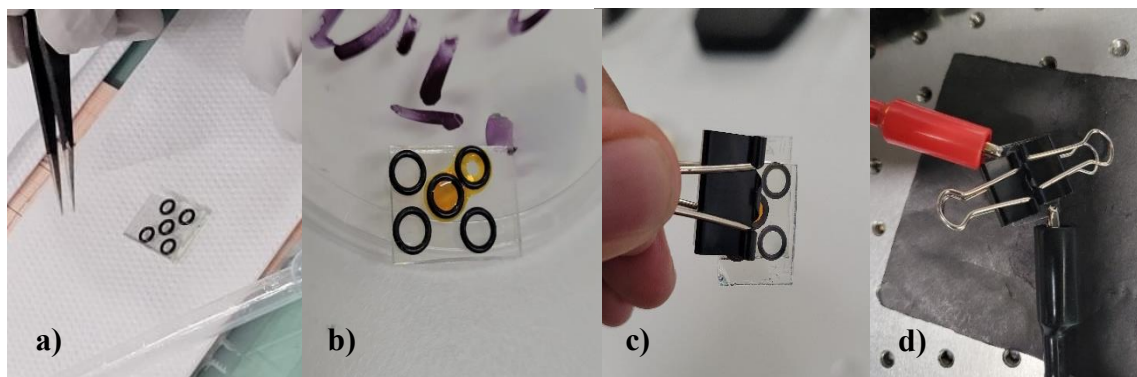


Figura 3.11: Preparación de la celda electroquímica.



Figura 3.12: Esquema de la celda electroquímica armada.

3.3.1 Análisis de curvas de Tafel.

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, la cual indujo una corriente de $[-1,1] \mu\text{A}$. La medición se realiza aplicando una corriente entre los electrodos de la celda electroquímica y midiendo simultáneamente el voltaje de respuesta, generando una curva densidad de corriente-voltaje ($J-V$). Donde la densidad de corriente se calcula dividiendo la corriente inducida entre el área del o ring (0.0706 cm^2), a esta se le aplicó una escala logarítmica para obtener la curva Tafel de cada muestra, como se muestra en la Figura 3.13. Los parámetros por considerar y el análisis del método Tafel se describen en la siguiente sección.

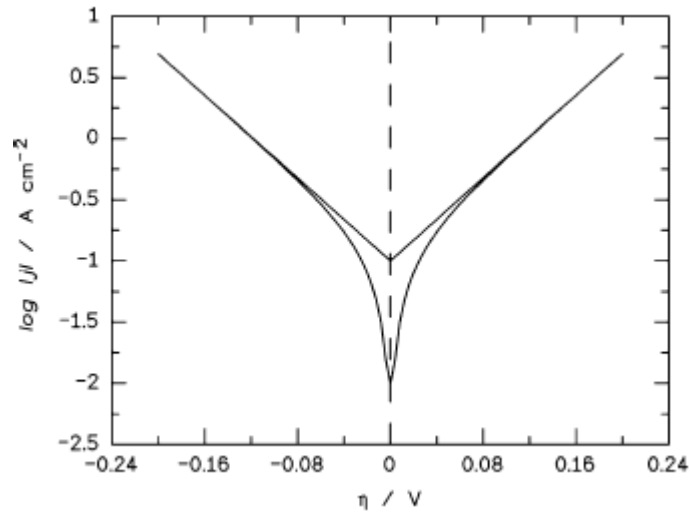


Figura 3.13: Ejemplo de curva Tafel. ²⁸

3.3.2 Consideraciones para curvas Tafel

El análisis de las curvas Tafel es una herramienta fundamental en electroquímica para estudiar la cinética de las reacciones de transferencia de electrones en las interfaces electrodo-electrolito. Estas curvas se basan en la relación entre la densidad de corriente (J/cm^2) y el sobrepotencial (η) en una reacción redox, y son particularmente útiles para determinar parámetros cinéticos clave, como la densidad de corriente de transferencia (J_0 , también conocida como corriente de transferencia) la cual es objeto de estudio en esta sección del trabajo. La base del análisis de las curvas Tafel proviene de la ecuación empírica de Tafel (ecuación 2),²⁹ la cual describe la densidad de corriente en función del sobrepotencial (η) para una reacción electroquímica. La ecuación de Tafel en su forma más simple se puede expresar como la ecuación 2:

$$\eta = a + b \log(J) \quad (2)$$

Donde

- η es el sobrepotencial (V).
- J es densidad de corriente.
- a es el término de intersección relacionado a la corriente de transferencia J_0 .
- b es la pendiente de Tafel, la cual está relacionada a los mecanismos de reacción electroquímica.

A partir de la ecuación de Tafel (ecuación 2), se puede graficar una "curva de Tafel", que es una representación semilogarítmica de la densidad de corriente frente al sobrepotencial. La gráfica generada presenta dos ramas: una correspondiente al proceso anódico (en la cual la sobrepotencial es positiva) y otra al proceso catódico (cuando la sobrepotencial es negativa) como la que se observa en la Figura 3.13. La pendiente de cada una de estas ramas se conoce

como la "pendiente de Tafel", la cual está relacionada directamente con el mecanismo de transferencia de carga.²⁸ Para graficar una curva de Tafel, se traza el logaritmo de la densidad de corriente ($\log(J)$) en el eje y frente a la sobrepotencial (η) en el eje x , como se muestra en la Figura 3.14. La pendiente de la línea recta resultante es la pendiente de Tafel (b), la cual se representa mediante la expresión de la ecuación 3:

$$b = \frac{RT}{anF} \quad (3)$$

De esta manera, conociendo la pendiente de la curva de Tafel, se puede calcular la corriente de transferencia J_0 , que es un parámetro crucial en la determinación de la cinética de una reacción electroquímica, lo que equivale a la corriente de transferencia, cuando el sobrepotencial es nulo.

Ahora, el valor de la densidad de corriente de intercambio (J_0), se obtiene a partir de la intersección de la región lineal de la curva de Tafel con el eje del logaritmo de la densidad de corriente, lo que corresponde cuando $\eta=0$, es decir, cuando las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción son iguales, (Figura 3.14, indicada con la línea roja).²⁹ Como se mencionó anteriormente la corriente de transferencia es una medida de la velocidad intrínseca de la reacción en ausencia de sobrepotencial, debido a esto, proporciona información sobre la reactividad del sistema, tanto en su proceso catódico (reducción) como anódico (oxidación). Los valores experimentales reportados³⁰ de J_0 para el sistema I_3^-/I^- varían de 10^{-9} a $10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

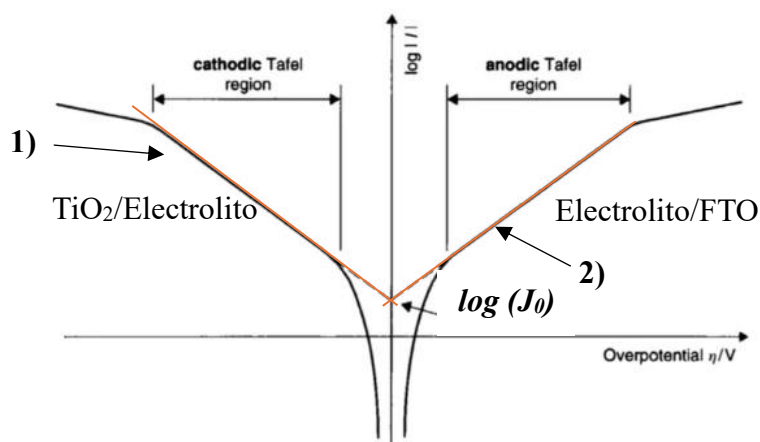


Figura 3.14: Análisis de curva de Tafel. La rama negativa representa la reducción del material (proceso catódico) y la rama positiva a la oxidación (proceso anódico).

Los parámetros de interés de las curvas Tafel que se muestran en la Figura 3.14 se describen a continuación:

- 1. Región catódica:** La curva negativa de la gráfica corresponde a la reacción entre la capa compacta TiO_2 y la solución electrolítica, por lo que el análisis de la región lineal

de esta parte de la curva nos indica la corriente de transferencia de las películas depositadas.

2. **Región anódica:** La parte positiva de la gráfica pertenece a la reacción entre la solución electrolítica y el FTO, por lo que la corriente de transferencia calculada pertenece al FTO.

Capítulo 4: Resultados

En total se fabricaron 40 muestras diferentes, de las cuales se caracterizaron 37 de dos lotes distintos de muestras (Lote 1 y Lote 2). Para este capítulo se exponen los resultados de una muestra significativa escogida de los lotes utilizados en el estudio de la caracterización de las capas compactas de TiO_2 fabricadas mediante el método de rocío pirolítico, adicionalmente, se analiza el comportamiento eléctrico de las celdas electroquímicas armadas, donde se incorporaron las capas compactas de TiO_2 , por medio de la medición de sus curvas Tafel. Las diferencias entre los lotes mencionados en este capítulo es que el Lote 1 se cubrió únicamente con vidrio al momento del depósito de capas compactas y el material reactivo utilizado para la fabricación de TiO_2 se encontraba fresco, es decir, en óptimas condiciones. Por su parte, las muestras del Lote 2 se cubrieron con vidrio y cinta Kapton, por último, el TiO_2 ocupado para el depósito de películas compactas fue elaborado con óxido metálico añejo de 2 años de antigüedad.

4.1 Resultados de las mediciones por UV-Vis.

En la Figura 4.1 se muestra el espectro de transmitancia (T) de las muestras del primer lote, para obtener los porcentajes de transmitancia correspondientes a cada muestra se calculó el área bajo la curva de cada gráfica y se comparó contra la transmitancia de una muestra que solo contenga FTO ($T=100\%$), para la gráfica de transmitancia del FTO se tomó el aire como el valor de referencia. El valor de la transmitancia para el Lote 1 varía entre el 77% al 90%, en función de la longitud de onda que incide sobre la muestra. Para 10 capas se tiene una transmitancia promedio de $T_{\text{prom}}=88.18\%$ con una desviación estándar de 0.57%, para 20 capas $T_{\text{prom}}=87.85\%$ con una desviación estándar de 1.49%, para 30 capas $T_{\text{prom}}=84.69\%$ con desviación estándar de 1.7% y para 40 capas $T_{\text{prom}}=85.42\%$ cuya desviación estándar es de 2.03%. Para los resultados de 10 capas tenemos valores de transmitancia de 88.46%, 88.51%, 87.57%, para 20 capas se tiene 87.47%, 85.74%, 88.40%, 87.06%, 88.20%, en 30 capas los resultados son de 84.05%, 86.91%, 85.67%, 85.84%, 83.03% y para 40 capas se tuvieron 86.22%, 85.23%, 84.48%, 88.34% y 82.87%; dichos resultados se mantienen consistentes respecto a la desviación. Posterior a los resultados del análisis de transmitancia, se incluyen los datos del cálculo del band gap a través del estudio de los resultados de transmitancia en la Tabla 3.

Los intervalos de integración se escogieron entre 400 nm a 800 nm ya que este rango abarca la longitud de onda del visible, el cual es el espectro de nuestro interés ya que las DSSC absorben energía en estas longitudes de onda³. Puede observarse de la Figura 4.1 y la Figura 4.2 un ligero decaimiento de la transmitancia conforme la longitud de onda va disminuyendo, siendo el punto de declive a partir de los 370 nm; dicho declive será crucial para la obtención del ancho de banda prohibido.

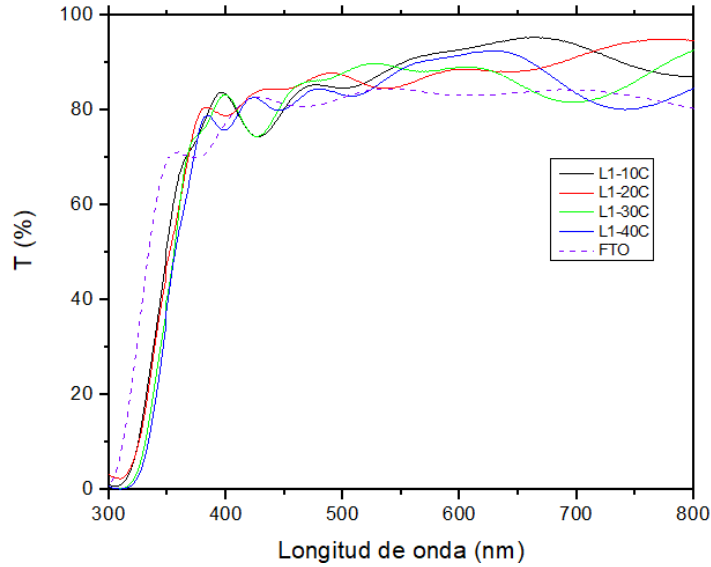


Figura 4.1: Gráficas de transmitancia para el Lote 1.

La Figura 4.2 corresponde al Lote 2, la transmitancia de las muestras oscila entre el 80% al 96%, siendo que las muestras de menor porcentaje son las de 60 capas con una transmitancia promedio de 88.59% y desviación estándar de 4.30%, de ahí la de 10 capas con 90.05% con desviación de 0.26% y la más alta es la de 30 capas con 91.68% cuya desviación estándar es de 4.02%. Sorpresivamente, al igual que en la Figura 3.1 al calcular el área bajo la curva de cada gráfica tenemos la transmitancia neta de cada muestra, en este lote no se nota la tendencia en la disminución de transmitancia cada vez que se aumenta el número de capas, aunque sí se mantiene el punto de declive a partir de los 370 nm.

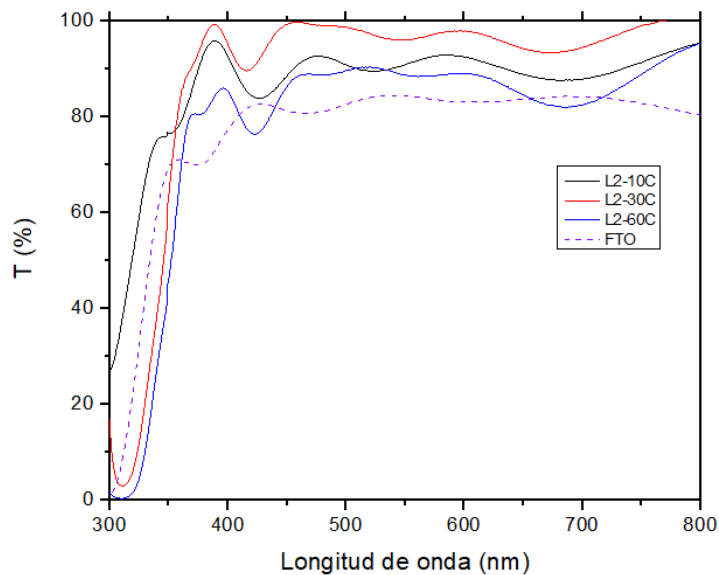


Figura 4.2: Gráficas de transmitancia para el Lote 2.

En la siguiente tabla se muestran los valores de la transmitancia promedio de cada lote.

Número de capas	Transmitancia promedio del Lote 1 (%)	Transmitancia promedio del Lote 2 (%)
FTO	100	100
10	88.18 ± 0.57	90.05 ± 0.26
20	87.85 ± 1.49	--
30	84.69 ± 1.70	91.68 ± 4.30
40	85.43 ± 2.03	--
60	--	88.59 ±

Tabla 1: Porcentajes de transmitancia por número de capas para ambos lotes.

Con base en el análisis de la Figura 4.1 y la Figura 4.2, se observa que el porcentaje de transmitancia del Lote 2 es mayor, dicho de otra forma, el Lote 1 es menos transparente que el Lote 2, en la Tabla 2 se observa la comparativa entre las muestras que comparten número de aplicaciones de ambos lotes.

Número de capas	Transmitancia del Lote 1 (%)	Transmitancia del Lote 2 (%)
10	88.18	90.28
30	85.46	96.76

Tabla 2: Porcentajes de transmitancia del Lote 1 y Lote 2 para 10 y 30 capas.

De lo anterior se observa que el Lote 1 tiene el comportamiento esperado, aunque si bien, la disminución de los valores de la transmitancia no es significativa. Mientras que para el Lote 2 se observa una discrepancia en comportamiento y valores de transmitancia netos, si bien, para el caso de 10 capas la diferencia entre transmitancias no es remarcable, entre las de 30 capas sí lo es, con ayuda de otros métodos de caracterización se espera encontrar una explicación a este fenómeno.

4.1.1 Resultados del ancho de banda prohibido (band gap, E_g).

Continuando con la caracterización de las capas compactas mediante la técnica de UV-Vis, se procedió a calcular el *band gap* haciendo uso de los datos obtenidos de la sección anterior. Primeramente, se determinó la energía en función de la longitud de onda emitida por el espectrofotómetro, para después, calcular el coeficiente de absorción de las muestras en función de la transmitancia reportada y con estos valores se obtuvo el valor del ancho de banda prohibida de todas las muestras. En la Tabla 3 se muestran los resultados promedio y se establece un análisis de estos.

Número de capas	E_g del Lote 1 (eV)	E_g del Lote 2 (eV)
FTO	3.57	3.57
TiO ₂ reportado	3.2	3.2
10	3.32 ± 0.03	3.63 ± 0.05
20	3.19 ± 0.04	--
30	3.21 ± 0.12	3.45 ± 0.05
40	3.30 ± 0.03	--
60	--	3.58 ± 0.02
Promedio	3.25	3.55

Tabla 3: Valores del band gap para las muestras de cada lote.

Al igual que en el análisis para la transmitancia, tomamos los resultados del FTO como la referencia para interpretar las propiedades del resto de muestras. Para el Lote 1 se observa que el valor de E_g es en todas las muestras menor que el del FTO y presenta valores más cercanos al band gap del TiO₂ en la fase anatasa (3.2 eV) reportado⁴, las muestras con 30 capas tuvieron el valor más alto de desviación estándar de todos respecto a los demás valores promedio del Lote 1. Con base a esto notamos que en general las muestras del Lote 1 tienen una superficie depositada de dióxido de titanio anatasa. En el Lote 2 se observa que los resultados de E_g fueron más próximos al valor obtenido para el FTO, lo que indica que los depósitos hechos no generaron la superficie adecuada para que se generaran las películas de TiO₂-anatasa esperadas, esto explica por qué en los resultados de transmitancia, el Lote 2 reportaba ser más transparente que el Lote 1.

4.2 Resultados de perfilometría.

La técnica de perfilometría se utilizó para estimar el espesor de las capas compactas de TiO₂ obtenidas por el método de rocío pirolítico, comparar los espesores entre lotes, complementar el análisis de UV-Vis, así como apreciar la homogeneidad de las capas. Como se observará en la Figura 4.3 y en la Figura 4.4, el depósito de las capas compactas no se llevó a cabo de una manera homogénea, aunque se puede notar como esto va cambiando conforme se aumentan el número de capas, dicho de otra forma, a mayor número de aplicaciones, menos irregular es la superficie de la capa. Cada muestra se dividió en distintas zonas con el objetivo de conocer las variaciones de espesor a lo largo de la superficie, sin embargo, para las DSSC el área de interés se limita a la zona centro de la muestra con un área menor a 1 cm², por lo que las mediciones de perfilometría y SEM que se muestran corresponden a dicha área.

Puntos por considerar para cada lote de muestras realizadas:

- El Lote 2 tuvo cinta Kapton en medio de la muestra al momento del depósito, de esta manera tenemos una franja que divide a cada muestra en dos áreas con material, de manera que el escalón entre el sustrato de FTO y la capa compacta es más notario.
- El Lote 1 por su parte, solo estuvo cubierto por vidrio en la zona inferior del sustrato al momento del depósito de TiO_2 , por lo que el perfil medido por perfilometría es más reducido a comparación del Lote 2.

En la Figura 4.3 se muestra el perfil para el depósito del primer lote.

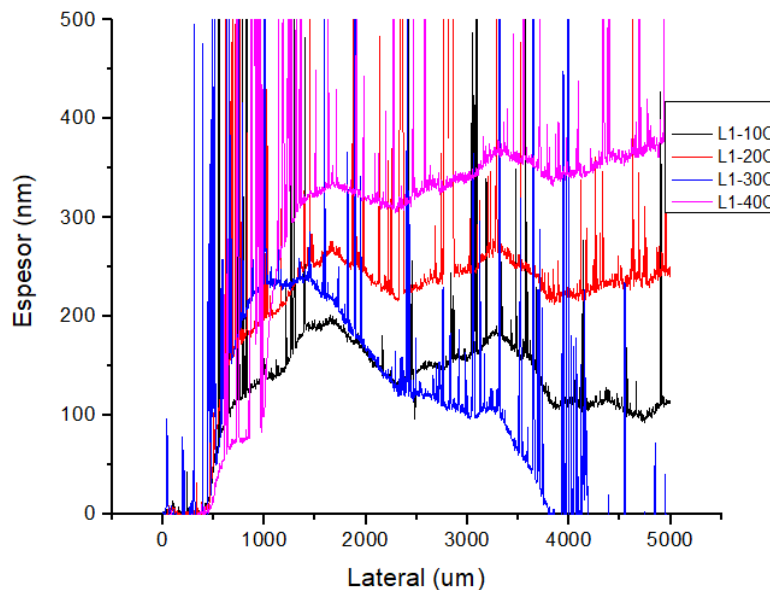


Figura 4.3: Perfil de grosor del Lote 1 de muestras.

La Figura anterior muestra una tendencia en el comportamiento de las gráficas para cada número de aplicaciones, se nota que el espesor aumenta a medida que crece el número de capas compactas, siendo la gráfica de 30 capas, donde se observa una pérdida de dicha tendencia a partir de los 2300 micrómetros, para el resto de las gráficas se notan incrementos y decaimientos en los mismos puntos. Este comportamiento se debe a posibles irregularidades durante el depósito o imperfecciones de la superficie base (el FTO); comprobaremos esto más adelante con los resultados de SEM para observar la superficie de las muestras. Esta tendencia, junto con lo visto en la Figura 4.1, indica que el grosor de la capa afecta directamente a la transmitancia de la muestra. Pese a la irregularidad en el espesor de la muestra de 30 capas, resulta interesante que los resultados promedio de transmitancia no parecen ser alterados en su comportamiento.

Número de capas	Espesor aproximado de la muestra (nm)
10	115-150
20	195-230
30	230-250
40	330-360

Tabla 4: Valores para el espesor según el número de capas depositadas para el Lote 1.

En la Figura 4.4 se observa el comportamiento para el Lote 2, donde ahora la muestra de 10 capas es la que no conserva la tendencia en el perfil que las otras dos tienen.

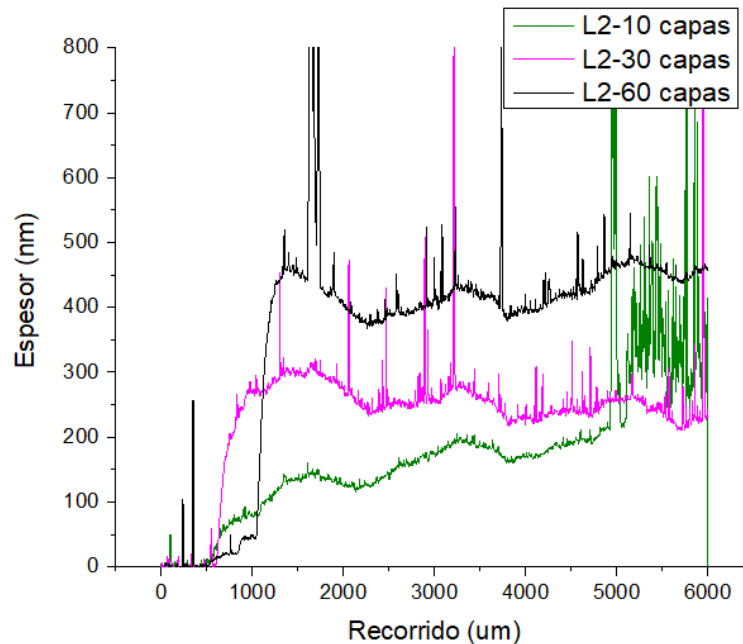


Figura 4.4: Perfil de grosor para las muestras del Lote 2.

Cerca de los 5000 micrómetros, la gráfica para la muestra de 10 capas pierde completamente la tendencia y se puede observar un gráfico con mucho ruido, de igual manera alrededor de los 2500 μm el espesor incrementa sin seguir el comportamiento marcado por las otras dos muestras de este lote, comparando el perfil del Lote 2 con el Lote 1 para 10 capas, se nota que ambas muestras mantienen un grosor en un rango entre 120 nm y 160 nm. Dichos datos se resumen en la Tabla 5.

A pesar del comportamiento mencionado, de manera similar al Lote 1, notamos una tendencia entre el espesor de la capa compacta y el número de depósitos realizados en el Lote 2.

En la Tabla 6 se resumen los datos para ambos lotes.

Número de capas	Espesor aproximado (nm)
10	120-160
30	220-250
60	400-420

Tabla 5: Valores para el espesor según el número de capas depositadas para el Lote 2.

Número de capas	Espesor promedio del Lote 1 (nm)	Espesor promedio del Lote 2 (nm)
10	156	135
20	194	--
30	250	266
40	332	--
60	--	390

Tabla 6: Valores para el espesor por número de capas de ambos lotes

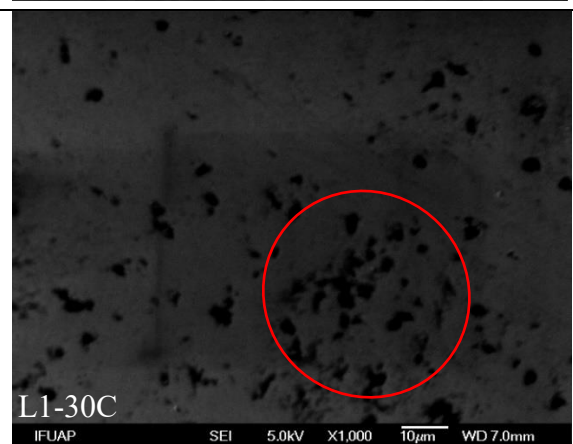
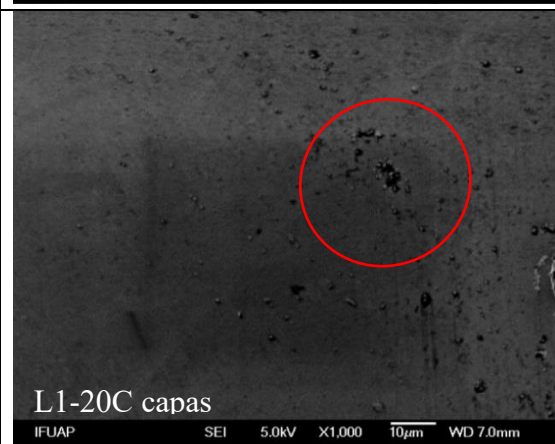
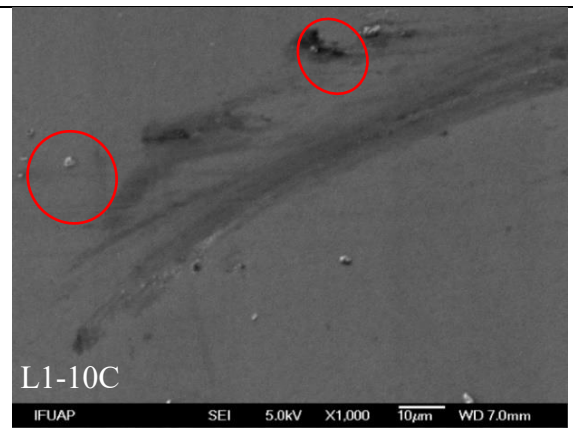
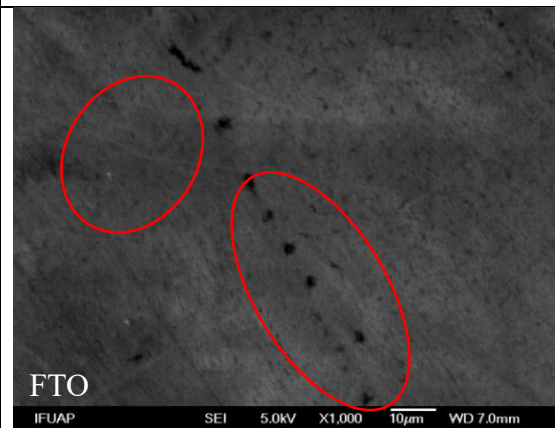
Con base a la Tabla 6 se aprecia que la relación número de capas y espesor se mantiene en ambos lotes, aunque no se puede sacar muchas conclusiones de la muestra L1-30C. Con los datos recopilados se destaca que el grosor de las muestras no discrepa mucho entre ambos lotes y que probablemente superando depósitos de 40 capas compactas de TiO₂, el aumento en el espesor no es tan notorio como entre las primeras 30 capas. Esto muestra que pese a las diferencias entre los reactivos el espesor no se ve afectado. Es posible que el método de rocío pirolítico sea capaz de producir capas de espesor constante.

4.3 Imágenes generadas por la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las mismas muestras usadas en los métodos de caracterización vistos anteriormente, se llevaron a mediciones SEM (*Scanning Electron Microscopy*), para observar y analizar la superficie de cada capa de TiO₂ depositada, así como comparar estas imágenes con los resultados de perfilometría y UV-Vis.

En las siguientes imágenes se muestra la superficie de cada muestra con un zoom 1000x a una escala de 10 μm.

Muestras



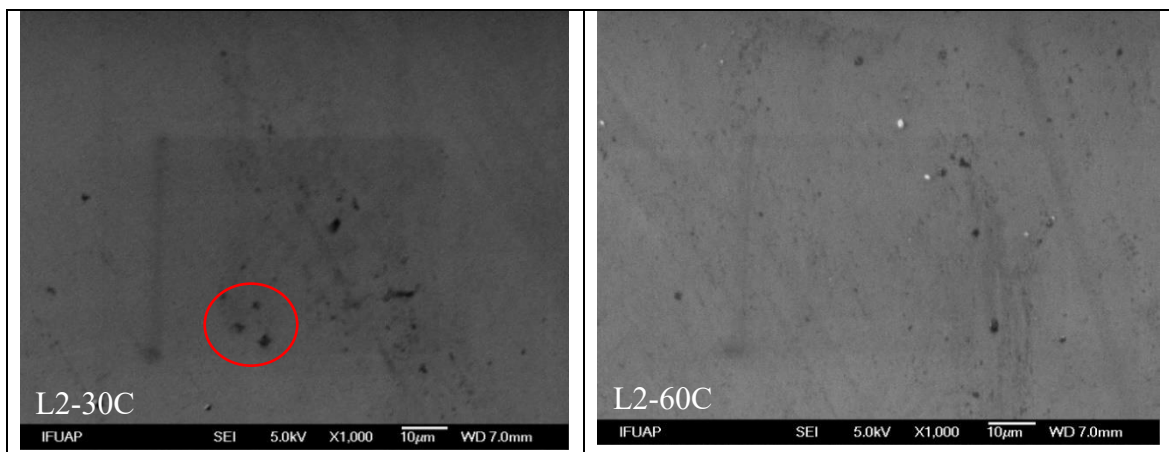


Tabla 7: Imágenes SEM del Lote 1 y Lote 2, los círculos rojos denotan las imperfecciones en la superficie de las muestras.

De las imágenes anteriores se observa que el FTO presenta protuberancias y marcas sobre su superficie, con esto se puede determinar que pese al cuidado que se tiene al momento de manipular la muestra antes del depósito y la limpieza que se realiza sobre la misma, esta se ve afectada en su superficie en una escala imperceptible ante los ojos, pero que sí llega a ser perceptible en escala micrométrica, y para los fines de este trabajo puede presentar problemas. Esto se refuerza observando las muestras de 20 y 30 aplicaciones del Lote 1, donde se observan protuberancias a lo largo de la superficie aun existiendo material depositado sobre la misma, en la muestra de 30 capas se notan de manera más pronunciada a comparación de la muestra de 20 depósitos. En este mismo lote las muestras de 10 y 40 aplicaciones exhiben ciertas irregularidades, siendo la de 40 la que presenta una mayor imperfección, sin embargo, la misma parece ser una pequeña partícula residual de la atmósfera que cayó sobre nuestra muestra en el momento del depósito.

En el caso del segundo lote, la muestra de 10 capas presenta una conglomeración de material por toda la zona, mostrando un aspecto similar a gotas que se solidificaron sobre la misma, en cambio para 30 y 60 depósitos no se notan anomalías similares a las descritas para la muestra de 10 capas.

Se observa de la Tabla 7, que la Figura SEM de L1-30C junto con la muestra L2-10C son las que más imperfecciones presentan, dichas irregularidades concuerdan con lo reportado en la Figura 4.3 y la Figura 4.4, donde estas muestras son las que presentan perfiles irregulares, lo que indica que dichas imperfecciones fueron medidas por el perfilómetro.

Con el fin de analizar mejor nuestras muestras, a continuación, se presenta una tabla con las gráficas de transmitancia, perfilometría e imágenes SEM de aquellas que se destacaron por tener mayores diferencias en sus resultados respecto a las otras (L1-30C y L2-10C).

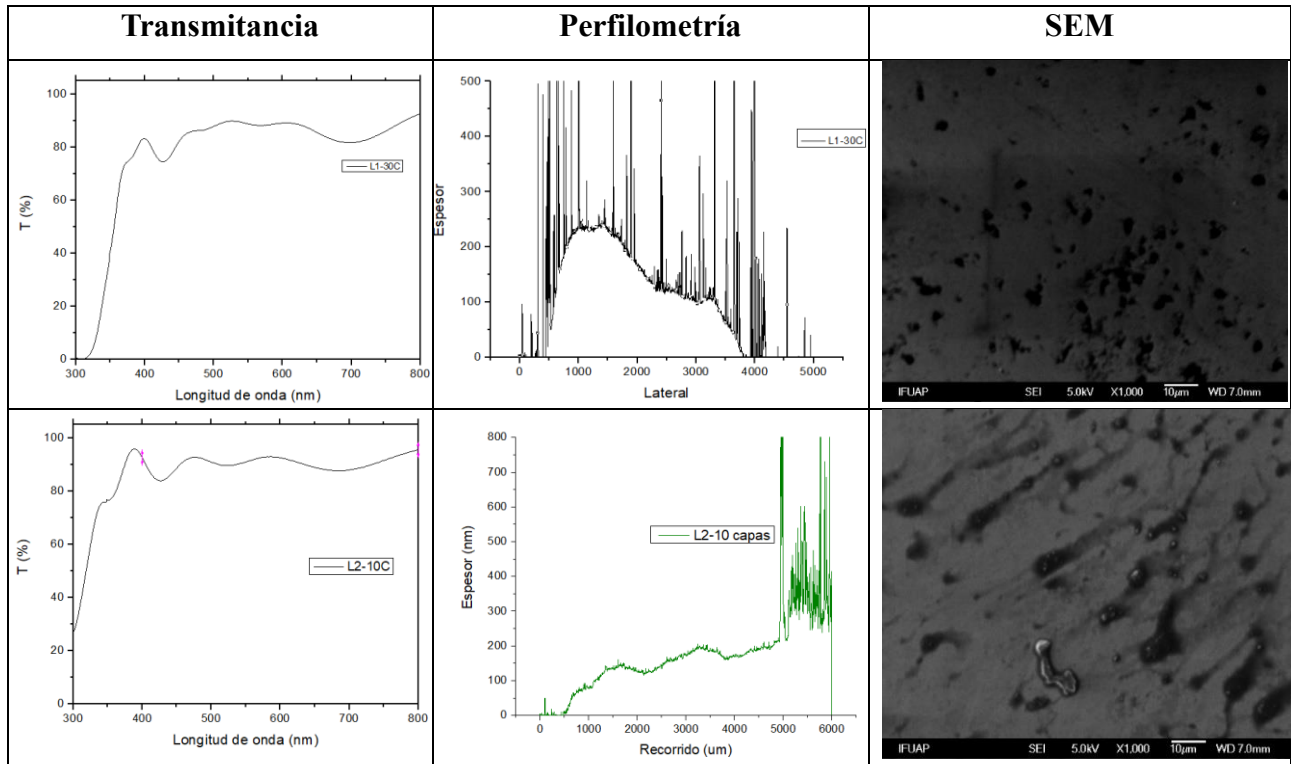


Tabla 8: Compilación de resultados de las muestras más irregulares.

3.4 Resultados de las curvas Tafel.

Se ensamblaron celdas electroquímicas para poder medir las curvas de corriente contra voltaje, a cada muestra le indujimos una corriente de $-1\mu\text{A}$ a $1\mu\text{A}$. El fin de estas mediciones, fue notar la variación de J_0 entre lotes, así como buscar una relación entre la corriente de transferencia y el número de capas depositadas, y de existir dicha relación, seleccionar el grosor que nos dé una mejor corriente de transferencia.

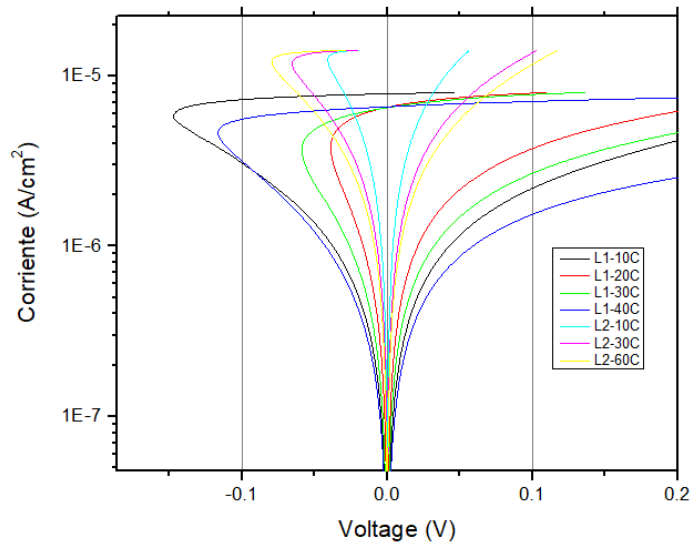


Figura 4.5: Gráficas Tafel para las muestras del Lote 1 y Lote 2.

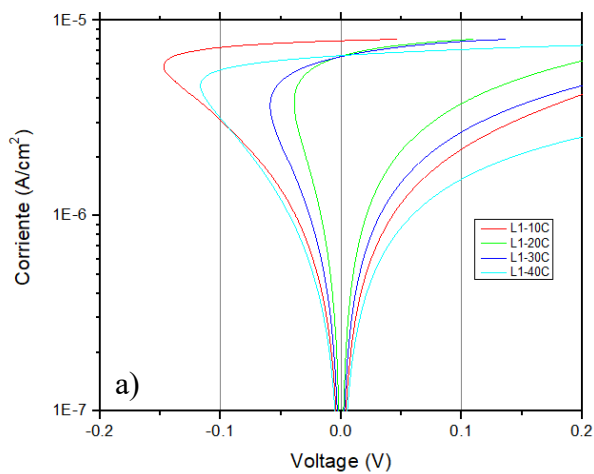


Figura 4.6.a: Gráfica Tafel para el Lote 1.

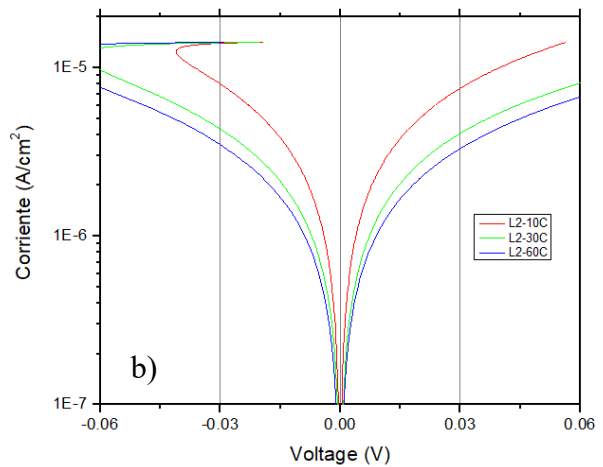


Figura 4.6.b: Gráfica Tafel para el Lote 2.

Se observa en la Figura 4.6.a las curvas de Tafel para el Lote 1 y en la Figura 4.6.b las curvas para las muestras del Lote 2, donde se observa que el rango del voltaje para el Lote 2 es menor en comparación al Lote 1.

Siguiendo lo mencionado en la sección 3.3.2, para calcular la corriente de transferencia de todas las muestras con TiO₂ se tomó la región lineal de cada curva catódica, mientras que para obtener dicha corriente para el FTO se consideró la región anódica de cada curva y se promediaron los resultados para obtener la corriente de transferencia total de cada lote, estos resultados se observan en la Tabla 9.

Número de capas	Corriente de transferencia promedio del Lote 1 (A/cm ²)	Corriente de transferencia promedio del Lote 2 (A/cm ²)
FTO	1.55×10^{-6}	3.08×10^{-6}
10	$8.60 \times 10^{-7} \pm 6.65 \times 10^{-9}$	$2.76 \times 10^{-6} \pm 2.12 \times 10^{-8}$
20	$4.56 \times 10^{-7} \pm 4.72 \times 10^{-9}$	--
30	$4.39 \times 10^{-7} \pm 4.04 \times 10^{-9}$	$2.01 \times 10^{-6} \pm 2.12 \times 10^{-9}$
40	$5.74 \times 10^{-7} \pm 4.93 \times 10^{-9}$	--
60	--	$2.08 \times 10^{-6} \pm 2.00 \times 10^{-9}$

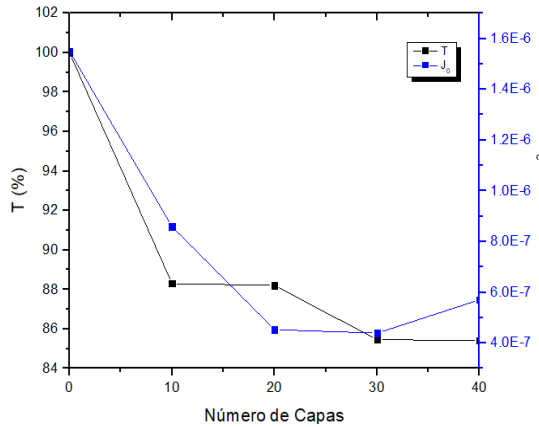
Tabla 9: Corriente de transferencia por cada número de capas del Lote 1 y Lote 2.

Para el Lote 1 se nota que la corriente de transferencia es mayor en el FTO que para el resto de las muestras, a su vez, notamos que pasando las 10 capas el valor de J_0 no varía demasiado, siendo la muestra de 30 capas la que presenta un menor valor en J_0 a comparación del resto. Por su parte, en el Lote 2 el valor de la corriente de transferencia no varía mucho entre el FTO y las capas compactas, lo cual indica que las capas compactas depositadas son mínimamente suficientes para reducir la corriente de intercambio.

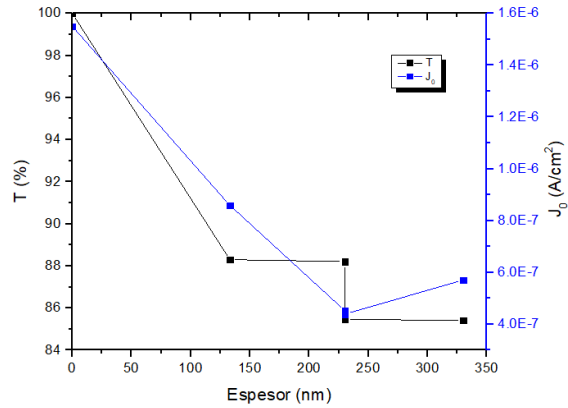
4.5 Recopilación de todos los resultados.

A través de los distintos métodos de caracterización realizados se ha obtenido la suficiente información para conocer la relación entre el número de aplicaciones de capa compacta y la influencia que tienen en las propiedades de las muestras, así como, entender la manera en que el método por rocío pirolítico realizado en el laboratorio afecta al comportamiento de dichas propiedades, y con esto proponer cambios o establecer puntos a considerar en el método de depósito.

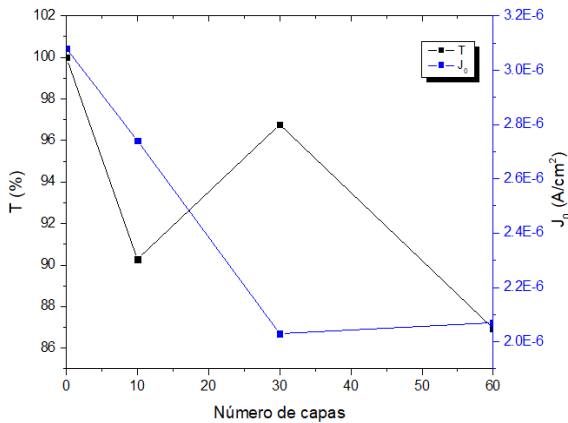
Para las gráficas a) y c) de la Figura 4.7; el eje x es el número de capas, el eje y izquierdo corresponde a los valores de transmitancia T (%) reportados por UV-Vis y el eje derecho (de color azul) muestra la corriente de transferencia J_0 (A/cm²) calculada del análisis de curvas Tafel, del Lote 1 y Lote 2 respectivamente. Las gráficas b) y d) contienen el valor del espesor en el eje x , el eje y izquierdo es para el porcentaje de T y el eje y derecho la corriente de transferencia.



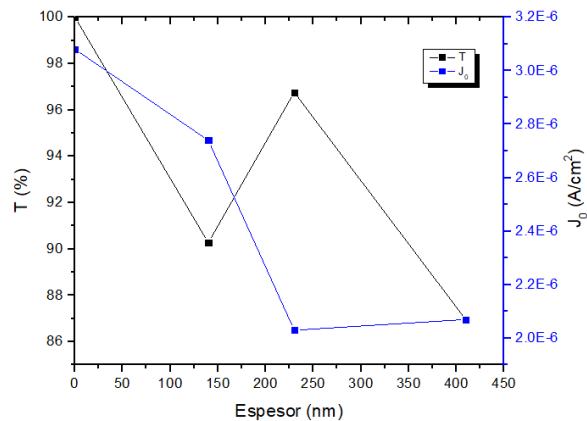
a) Comportamiento de T y J_0 en función del número de capas en el Lote 1.



b) Relación de T y J_0 en función del espesor en nm del Lote 1.



c) Comportamiento de T y J_0 en función del número de capas en el Lote 2.



d) Relación de T y J_0 en función del espesor en nm del Lote 2.

Figura 4.7: Gráficas recopilatorias de resultados para el Lote 1 y Lote 2.

Al analizar las gráficas de la Figura 4.7.a y la Figura 4.7.b se nota que las muestras del Lote 1 mantienen un comportamiento más similar a lo esperado, ya que, la transmitancia y la corriente de transferencia disminuyen de manera semejante, en la Figura 4.7.b la muestra de 30 capas parece no estar presente, debido a que su espesor y valor de J_0 no varían mucho respecto a la de 20 capas. Dicha muestra (30 capas) es la que muestra un aumento nulo en el espesor e irregularidades en su superficie, aunque sí parece mantener una relación respecto a su porcentaje de transmitancia, dicho fenómeno se explica perfectamente con las imágenes de SEM y perfilometría vistas en las imágenes de la Tabla 8, donde se aprecian hundimientos en la superficie que se traducen en las irregularidades medidas por el perfilómetro, por lo que podemos decir que no se llevó a cabo un correcto depósito ya que solo hay ciertas zonas de la película en las que sí se depositó correctamente la capa compacta y otras en las que no existe tal capa.

Para el Lote 2 se observa de la Figura 4.7.c y la Figura 4.7.d que las muestras tuvieron depósitos irregulares que afectaron directamente a la tendencia que se esperaba ver en sus porcentajes de transmitancia, de igual manera su corriente de transferencia se vio afectada ya que no tuvo la disminución esperada como sí la tuvo el Lote 1, aunque el espesor de la capa compacta sí mantuvo la tendencia reportada por el Lote 1, indicando depósito de material pero sin llevarse a cabo la formación de TiO_2 anatasa.

Capítulo 5: Conclusiones

Después de haber realizado depósitos por rocío pirolítico, los resultados encontrados por UV-Vis, perfilometría, SEM y curvas Tafel, sugieren que conforme se aumenta el número de capas depositadas, las propiedades de estas varían. A continuación, se enlistan las conclusiones por cada metodología de caracterización realizada.

Para las mediciones UV-Vis, en la transmitancia del Lote 1 se notó una disminución en relación con el número de capas aplicadas, esto es que conforme se aumentaban los depósitos la capa se volvía más opaca, esta variación fue alrededor de un 0.1% aproximadamente en la transmitancia total entre 10 y 20 capas, entre las muestras de 10 y 30 fue de casi un 3%, al igual que la relación de 10 y 40 capas se notó una diferencia cercana al 3%. La mayor diferencia entre transmitancias se encuentra en los valores obtenidos para 10 y 40 capas, aunque no representa una disminución abrupta. Para el Lote 2, el cambio entre las muestras de menor y mayor número de aplicaciones fue de tan sólo un 3.3%, aunque el valor de la transmitancia para 30 capas fue mayor incluso que para 10 capas. Para el ancho de banda prohibida, el Lote 1 presenta valores de E_g que indican que sí se formó dióxido de titanio fase anatasa; al analizar el Lote 2 se observa que las capas compactas tuvieron un valor de E_g más similar al obtenido para el FTO, esto indica que al tener depósitos con material añejo las propiedades de las capas se deterioran.

Estudiando los datos de perfilometría y SEM, se notan irregularidades a lo largo de la superficie para ambos lotes de muestras, dichas irregularidades pueden deberse a la conglomeración de material durante el proceso de depósito por rocío pirolítico, irregularidades en la superficie de la muestra previa al depósito de capa compacta (FTO comercial) o imperfecciones que se van generando sobre las muestras durante la manipulación previa al depósito, (desde el cortado de sustratos hasta el momento de colocarlos en la parrilla para llevar a cabo el rocío pirolítico), ya que, al analizar las imágenes SEM se aprecia que el sustrato de FTO no contiene defectos notorios como los que sí se aprecian en las muestras con el dióxido de titanio ya depositado. Dichas imperfecciones se notan también en las gráficas generadas por los datos de perfilometría, donde se observa que las crestas en estas gráficas, son en realidad zonas de la película donde hay concentraciones de material o pozos donde no se llega a generar la capa deseada.

Para el análisis de gráficas Tafel se distingue que la corriente de transferencia no posee un cambio significativo conforme se aumentan el número de depósitos pasando las 20 aplicaciones en el Lote 1, ya que dicha muestra fue la que tuvo el menor valor J_0 . En el Lote 2 ocurre algo similar a lo reportado para el ancho de banda prohibido, ya que los valores de estas muestras no presentan una variación significativa respecto al valor obtenido para el FTO, una prueba más de que no es conveniente usar disopropóxido de titanio añejado para la elaboración de capas compactas de TiO_2 .

La evidencia muestra que a pesar de que el reactivo esté añejado, no se ve afectada de manera significativa la forma en cómo se deposita la capa compacta sobre las muestras (su grosor), pero sí se ven afectadas las propiedades ópticas y eléctricas de estas, esto probablemente se deba a una estabilidad estructural del reactivo disopropóxido de titanio.

En base a estas observaciones se establece que, a mayor número de capas, mayores son las probabilidades de encontrar defectos en el depósito, esto atribuido a las características del depósito por rocío pirolítico, ya que, conforme se incrementan el número de aplicaciones, las capas depositadas con anterioridad empiezan a ser desplazadas por las nuevas, así como a imperfecciones intrínsecas del material comercial sobre el que se deposita la película compacta. El aumento de capas y de espesor no parece alterar de manera importante a las propiedades eléctricas de las muestras, ya que pasando las 10 capas se aprecian cambios no tan notables en las curvas corriente-voltaje, pero en cuanto a las características ópticas se destaca una disminución en el porcentaje de transmitancia de hasta 10%. Tras haber realizado este trabajo, se entiende por qué no hay reportes concluyentes acerca de la optimización del depósito de capas compactas por medio del rocío pirolítico ya que existen muchas variables (como presión del aerógrafo, distancia rocío/muestras, el estado de la superficie de los sustratos, etc.) que pueden alterar el producto final, sin embargo, sí se pudo encontrar un número de capas óptimas para la elaboración de celdas solares.

Al estudiar estos resultados notamos que el método por rocío pirolítico puede ser efectivo siempre y cuando se lleven a cabo consideraciones para garantizar un depósito homogéneo, tales como:

- Asegurarse que el semiconductor a depositar se encuentre en buenas condiciones.
- Cubrir con cinta la zona en donde no deseamos depositar capa compacta para evitar irregularidades que generen corrimientos y tener material en donde no se necesite.
- Hacer variaciones en la altura entre el aerógrafo y la parrilla, para que no se produzcan nubosidades que puedan crear acumulaciones en ciertas zonas de la muestra.

Con lo expuesto con antelación se concluye que un depósito a partir de 10 a 20 capas compactas de TiO_2 , es óptimo para la elaboración de celdas sensibilizadas por colorante, ya que las propiedades ópticas y eléctricas de una mayor cantidad de depósitos no presumen de una mejora que justifique el uso de más material (TiO_2) para incrementar el número de aplicaciones, ya que una de las ventajas de las DSSC radica precisamente en sus bajos costes y sencillez de fabricación. A su vez se concluye que utilizar materiales añejos para elaborar dióxido de titanio, influye de manera negativa en las propiedades de las películas compactas depositadas con este material y que no vale la pena su uso.

Referencias

1. Ramírez, J. E. (2020). INFLUENCIA DE CAPAS COMPACTAS DE TiO₂. [*Tesis no publicada*]. Puebla: BUAP.
2. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353, 737–740 (1991).
3. Kalyanasundaram, K. *Dye-Sensitized Solar Cells*. First edition, EPFL Press, Lausanne, Switzerland. (2010).
4. Zhang, Q., Dandeneau, C. S., Zhou, X. & Cao, G. ZnO nanostructures for dyesensitized solar cells. *Adv. Mater.* 21, 4087–4108 (2009).
5. Ghann, W. et al. Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Sci. Rep.* 7, 1–12 (2017).
6. 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).
7. 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).
8. Lin, H. *A new sight towards dye-sensitized solar cells: material and theoretical*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. (2011).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
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. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* 32, 510–519 (1961).
14. Kavan, L. & Grätzel, M. Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. *Electrochim. Acta* 40, 643–652 (1995).
15. 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).
16. Meng, Q. B. et al. Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell. *Langmuir* 19, 3572–3574 (2003).
17. Xi-Zhe, L. et al. Recombination reduction in dye-sensitized solar cells by screenprinted TiO₂ underlayers. *Chinese Phys. Lett.* 23, 2606–2608 (2006).
18. 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).

19. 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).
20. 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).
21. Gratzel, M. & Hagfeldt, A. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* 33, 269–277 (2000).
22. Espectroscopia ultravioleta-visible: conceptos básicos. (s.f.). *Mettler Toledo*. https://www.mt.com/mx/es/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html. Fecha de consulta 14 de octubre de 2024.
23. 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).
24. Espectroscopia ultravioleta-visible: conceptos básicos. (s.f.). *Mettler Toledo*. https://www.mt.com/mx/es/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html#overviewaf. Fecha de consulta: 15 de octubre de 2024.
25. Watt, I. M. The principles and practice of electron microscopy. Cambridge University Press Second edi, (1997).
26. Mercer, D. (2017). What is a source measurement unit or SMU? *Analog Dialogue*, 51(12).
27. Chaves JM, Escada ALA, Rodrigues AD, Alves Claro APR (2016) Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti–7.5Mo alloy surface. *Applied Surface Science* 370:76-82.
28. Farzaneh, A., Javidani, M., Esrafil, M. D., & Mermer, O. (2022). Band structure study of pure and doped anatase titanium dioxide (TiO₂) using first-principle-calculations: Role of atomic mass of transition metal elements (TME) on band gap reduction. *Optical and Quantum Electronics*, 161, 110404.
29. Bard, A. J., Inzelt, G., & Scholz, F. (Eds.). (2012). *Electrochemical dictionary* (2nd ed.). Springer.
30. 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).