



*Instituto de Ciencias  
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores  
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Síntesis y Caracterización de Óxido de Titanio usando química verde para su aplicación en celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS-1D**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de  
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

*Presentada por:*

***Rafael Aurelio Rodríguez Jiménez - Matrícula #218570209***

*Dirigida por:*

***Dr. Jesús Carrillo López***  
*Director*

***Dr. Mauricio Pacio Castillo***  
*Co-Director*

***Dr. Roberto D. Arce***  
*Co-Director Externo*

©BUAP, 2022.  
*Todos los derechos reservados.*

*Beca CONACyT #480800*



# Agradecimientos

A:

*Dios*

*A mi madre la Virgen Desatanudos*

*Mis Padres y Hermanas*

*A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (**BUAP**)*

*A los asesores de tesis Dr. Jesús Carrillo López, Dr. Mauricio Pacio Castillo, a mi asesor externo, Dr. Roberto D. Arce de la Universidad del Litoral, Argentina.*

*A los tutores: Dr. Víctor Dosesti, Dr. Crisóforo Morales Ruiz y al Dr. Godofredo García Salgado*

*A los colaboradores: Dra. Yesmin Panecatí Bernal, Dr. José Joaquín Alvarado Pulido, Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas (UDLAP) y a la Dra. Anabel Romero López (IFUAP)*

*Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores. Técnicos y al personal; Jani, Jorge, Clau. A la Coordinación del Posgrado al Dr. Javier Martínez Juárez y a la Dra. Ma. Josefina Robles Águila.*

*Al **CONACyT** por la Beca #480800*

*Al Instituto de Ciencias (**ICUAP**); Dra. Carolina Morán Raya y a la Dra. Blanca Susana Soto Cruz. A la Vicerrectoría de Investigación y Estudio de Posgrado (**VIIEP**) por los apoyos en Congresos*

*A la Mtra. Angélica Martínez Coronel por sus correcciones de estilo. También, a la Mtra. Paulina Viridiana Ceballos Coca.*



## Dedicatoria

*A quienes, inconmensurablemente, fueron partícipes de este sueño*



# Resumen

En esta tesis de doctorado se trabajó con la síntesis de nanopartículas de óxido de titanio usando química verde mediante la técnica de sol-gel. Se utilizaron diferentes extractos etanólicos de plantas de cola de caballo (*Equisetum Arvense*), clavo (*Syzygium aromaticum*) y té verde (*Camellia Sinensis*). Se realizó un estudio morfológico sobre la influencia de los fitoquímicos en el proceso de obtención de las nanopartículas de óxido de Titanio. Se discuten las propiedades estructurales, morfológicas, composicionales y ópticas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas con extractos etanólicos mediante un tratamiento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . El resultado más satisfactorio se logró utilizando extractos de *E. arvense* debido a que se tuvo un rango de tamaño de nanopartículas de 20-50 nm. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estaban presentes solo en la fase cristalina de anatasa, con una banda prohibida de 3,22 eV, según lo confirmado por análisis de difracción de rayos X y UV-vis, respectivamente. Posteriormente, con el parámetro obtenido del gap de energía se realizó simulaciones de celdas fotovoltaicas en un simulador llamado SCAPS-1D. Se diseñaron diferentes configuraciones de celdas fotovoltaicas de carácter superestrato, en el cual el  $\text{TiO}_2$  es la capa transportadora de electrones para cada una de celdas simuladas. La estructura presentada en ITO/PbS-TBAI/PbS-EDT/ $\text{TiO}_2$  con 150 y 50 nm, respectivamente de espesor para los materiales de sulfuro de plomo, y el  $\text{TiO}_2$  con un espesor de 50 nm presentaron un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) mayores de 0.800 Volt, una densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) de más de  $33\text{ mA/cm}^2$ , un factor de llenado (FF) de 58.55% y eficiencias superiores al de 16%.





## Abstract

In present thesis we worked the synthesis of titanium oxide nanoparticles using green chemistry through the sol-gel technique. Different ethanolic extracts such as horsetail (*Equisetum Arvense*), clove (*Syzygium aromaticum*) and green tea (*Camellia Sinensis*) were used. A morphological have been studied on the influence of phytochemicals in the process of Titanium Oxide nanoparticles. The structural, morphological, compositional and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared with ethanolic extracts by thermal treatment at 550 °C are discussed. The most satisfactory result was perfected using extracts of *E. arvense* due to the nanoparticle size range of 20-50 nm. The TiO<sub>2</sub> nanoparticles were present only in the crystalline phase of anatase, with a band gap of 3.22 eV, as confirmed by X-ray diffraction and UV-vis analysis, respectively. Subsequently, with the parameter obtained from the energy gap, the photovoltaic solar cells were simulated by SCAPS-1D. Different configurations of photovoltaic solar cells are designed, in which TiO<sub>2</sub> is the electron transporting layer for each of the simulated cells. The best photovoltaic solar cells simulated by SCAPS-1D has the photovoltaic parameters. The value suggests for ITO/PbS-TBAI/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub> with a thickness 150 and 50 nm, respectively for lead sulfide materials, and a thickness 50 nm for TiO<sub>2</sub> have an open circuit voltage (Voc) around 0.800 Volt, a current density (Jsc) of 33.81 mA/cm<sup>2</sup>, a fill factor (FF) of 58.55% and efficiencies of 16.42%.



# Índice de figuras

<i>Figura 1. Los doce postulados de la química verde [13].....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2. Diferentes estructuras cristalinas del óxido de titanio (anatasa, rutilo y brookita) [39].....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 3. Representación esquemática de los componentes de una celda fotovoltaica de tinte ó colorante [12].....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 4. Celda Fotovoltaica de tipo nip. La capa absorbidora empleada puede ser de materiales tipo perovskitas, tinte orgánico, nanocristales, entre otros [53].....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 5. Celda Fotovoltaica de película delgada de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [56].....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 6. Configuraciones básicas de celdas fotovoltaicas de tipo superestrato nip y pin [53].....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 7. Diagrama esquemático de energía y principio de operación de una celda fotovoltaica de tinte [70,77].....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8. Configuraciones de Celda Fotovoltaica: a) superestrato tipo pin b) superestrato tipo nip [78]. .....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9. Panel de control del simulador SCAPS utilizado para el diseño de celdas fotovoltaicas simuladas [96].....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 10. Espectro electromagnético en el rango visible [138].....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 11. . Diagrama esquemático de una esfera integradora para estudio de reflectancia difusa de polvo sólido [142].....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 12. Rangos de longitud de onda y número de onda de las regiones del espectro de Infrarrojo [145].....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 13. Diagrama de niveles de energía para transiciones en la espectroscopía de Raman. La energía de frecuencia de vibración molecular es <math>u_m</math> mientras frecuencia de vibración de luz incidente <math>u_L</math>. [149].</i>	<i>42</i>
<i>Figura 14. Diagrama esquemático de la difracción de Rayos X en una muestra cristalina con distancia "d" [159].</i>	<i>44</i>
<i>Figura 15. Diagrama esquemático de SEM-EDS [163].</i>	<i>47</i>
<i>Figura 16. Representación equivalente de una celda fotovoltaica [166].....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 17. Efectos en una celda fotovoltaica de la resistencia: a) Serie y b) Paralelo. [168].....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 18. Representación de la curva IV de una celda solar [166].....</i>	<i>50</i>

<i>Figura 19. Representación esquemática de una curva característica de Respuesta espectral de una celda fotovoltaica convencional [168].</i>	52
<i>Figura 20. Representación esquemática del proceso de síntesis para la obtención de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) [202].</i>	55
<i>Figura 21. Representación esquemática de los principales fitoquímicos de extractos etanólicos de S. Aromaticum, C. Sinensis y E. Arvense. [202].</i>	58
<i>Figura 22. Distribución del tamaño del histograma para las NP de TiO<sub>2</sub> preparadas en el 2 presencia de a) S. aromaticum, b) C. sinensis, c), d) sin y con extracto de arvense y calcinadas a 550 °C, respectivamente. [202].</i>	64
<i>Figura 23. Imágenes SEM de TiO<sub>2</sub> obtenidas con diferentes extractos de plantas: a) S. aromaticum, b) C. sinensis y c) E. arvense [202].</i>	64
<i>Figura 24. a) Imagen SEM de NP de TiO<sub>2</sub> preparadas sin extracto de E. arvense y calcinadas a 550 °C; b) Imagen SEM de NP de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extracto de E. arvense y calcinadas a 550 °C; c) Espectro EDS de NP de TiO<sub>2</sub> preparado en presencia de E. arvense. [202].</i>	66
<i>Figura 25. Espectro de FTIR de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extracto de cola de caballo (E. Arvense) (a) sin tratamiento térmico y b) a temperatura de 550 °C. [202].</i>	67
<i>Figura 26. Difracción de Rayos X de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas en presencia del extracto de cola de caballo (E. Arvense). [202].</i>	70
<i>Figura 27. Espectro Raman de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas en presencia de un extracto de E. arvense y calcinadas a 550 °C. [202].</i>	71
<i>Figura 28. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extracto E. arvense. [202].</i>	72
<i>Figura 29. Diagrama de simulación SCAPS de una celda fotovoltaica simulada [102, 203-215].</i>	74
<i>Figura 30. Diagrama de heteroestructura de celda fotovoltaica de p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO [206-207].</i>	78
<i>Figura 31. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa.</i>	80
<i>Figura 32. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. c) Voc y b) Jsc.</i>	81
<i>Figura 33. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/ TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.</i>	81
<i>Figura 34. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa.</i>	83

<i>Figura 35. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. c) Voc y d) densidad de corriente .....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 36. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 37. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 38. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. c) Voc y d) densidad de corriente .....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 39. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 40. Simulación por SCAPS de una celda fotovoltaica tipo nip de p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO [204,209-210].....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 41. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa .....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 42. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. c) Voc y d) densidad de corriente .....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 43. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia .....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 44. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa .....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 45. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. c) Voc y d) densidad de corriente .....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 46. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 47. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa .....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 48. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. c) Voc y d) densidad de corriente. ....</i>	<i>98</i>

<i>Figura 49. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 50. Diagrama de una celda fotovoltaica simulada de tipo nip p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub> /ITO [204,209-210].....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 51. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa .....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 52. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. c) Voc y d) densidad de corriente .....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 53. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 54. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa .....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 55. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. c) Voc y d) densidad de corriente .....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 56. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 57. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa .....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 58. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. c) Voc y d) densidad de corriente .....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 59. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 60. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d por voltaje de circuito abierto (Voc) en diferentes espesores (100-300nm).....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 61. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d por densidad de corriente (Jsc) en diferentes espesores (100-300nm).....</i>	<i>113</i>

*Figura 62. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d de factor de llenado (FF) en diferentes espesores (100-300nm)..... 114*

*Figura 63. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d de factor de llenado (FF) en diferentes espesores (100-300nm)..... 115*





# Índice de tablas

<i>Tabla 1. Nanopartículas semiconductoras y metales obtenidos por diferentes plantas en síntesis verde.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extractos de plantas.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 3. Tamaño de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extractos de plantas.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 4. Principales fitoquímicos de plantas de Cola de Caballo (E. Arvense), Clavo (S. Aromaticum) y Té Verde (C. Sinensis).....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 5. Heteroestructuras de celdas fotovoltaicas que contiene sulfuro de plomo (PbS) y TiO<sub>2</sub> como capa transportadora de electrones. ....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 6. Parámetros de configuración de una celda fotovoltaica p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 10. Parámetro en configuración de celda fotovoltaica PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 11. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 12. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 13. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 14. Parámetro en configuración de celda fotovoltaica PbS-EDT/PbS-TBAI/ TiO<sub>2</sub>/ITO.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 15. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm.....</i>	<i>102</i>

*Tabla 16. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm..... 105*

*Tabla 17. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm..... 108*

*Tabla 18. Heteroestructuras de celdas fotovoltaicas que contiene sulfuro de plomo (PbS) y TiO<sub>2</sub> como capa transportadora de electrones comparado con las celdas simuladas de este trabajo de doctorado ..... 117*



# Nomenclatura

$\eta$	Eficiencia de la celda solar
$\chi$	Afinidad electrónica de un semiconductor
EDT	etanoditiol
$E_g$	Energía del gap
EQE	Eficiencia cuántica externa
FF	Factor de llenado ( %)
FTO	Óxido de estaño fluorinado
ITO	Óxido de indio y estaño
J	Densidad de corriente
$J_{sc}$	Densidad de corriente de cortocircuito
$N_A$	Concentración de átomos aceptores
$N_c$	Densidad de estados efectiva en la banda de conducción
$N_D$	Concentración de átomos donadores
$N_t$	Densidad de defectos en el material
$N_v$	Densidad de estados efectiva en la banda de valencia
PbS	Sulfuro de plomo
$P_{max}$	Potencia de salida máxima de la celda solar
$\rho$ -PbS	Sulfuro de plomo tipo $P$
$R_s$	Resistencia en serie
$R_{sh}$	Resistencia en paralelo
SCAPS	Simulador de capacitancia de celdas solares
TBAI	yoduro de tetrabutil amonio
$TiO_2$	Óxido de Titanio
$V_m$	Voltaje de máxima potencia de la celda solar
$V_{oc}$	Voltaje circuito abierto



# Contenido

Agradecimientos .....	II
Dedicatoria.....	IV
Resumen .....	VI
Abstract .....	VIII
Índice de figuras.....	X
Índice de tablas .....	XVI
Nomenclatura.....	XIX
Contenido.....	XXI
Capítulo 1 – Introducción.....	1
1.1 Motivación.....	3
1.2 Justificación .....	4
1.3 Objetivo General.....	4
1.4 Objetivos Específicos.....	5
Capítulo 2 – Aspectos Teóricos.....	7
2.1 Síntesis por química verde.....	7
2.2 Principios de la química verde.....	7
2.3 Síntesis de nanomateriales por química verde .....	9
2.4 Óxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	11
2.5 Celdas Fotovoltaicas.....	14
2.6 Componentes de una celda fotovoltaica.....	14
2.7 Celdas Fotovoltaicas de Película Delgada.....	18
2.8 Celdas Fotovoltaicas de Tinte.....	21
2.9 Configuración Superestrato y Estrato .....	25
2.10 Simuladores Fotovoltaicos.....	26
Capítulo 3 - Desarrollo experimental.....	31
3.1 Técnicas de Síntesis Verde .....	31
3.2 Técnicas de Caracterización de Óxido de Titanio TiO <sub>2</sub> .....	34
3.3 Técnicas de Caracterización UV-VIS.....	34
3.4 Técnicas de Caracterización FTIR, RAMAN y Rayos X .....	38

3.5	Técnicas de Caracterización SEM y EDS.....	46
3.6	Técnicas de caracterización de celdas Fotovoltaicas .....	47
3.6.1	Análisis de Curva J-V.....	49
3.6.2	Respuesta Espectral .....	51
Capítulo 4. Análisis de Resultados y Discusión de TiO <sub>2</sub> por síntesis verde .....		54
4.1	Obtención de Óxido de Titanio por síntesis verde.....	54
4.2	Extractos Fitoquímicos .....	58
4.1.1	Clavo ( <i>S. Aromaticum</i> ).....	59
4.1.2	Té verde ( <i>C. Sinensis</i> ) .....	61
4.1.3	Cola de Caballo ( <i>Equisetum Arvense</i> ).....	61
4.3	Análisis Morfológico de TiO <sub>2</sub> por Síntesis Verde.....	62
4.4	Análisis Composicional y estructural de TiO <sub>2</sub> por síntesis verde.....	67
4.5	Análisis UV-Vis de TiO <sub>2</sub> por Síntesis Verde.....	71
Capítulo 5 Simulación por SCAPS de celdas fotovoltaicas .....		74
5.1	Simulación y caracterización de celdas tipo P-PbS/PbS-EDT/TiO <sub>2</sub> /ITO con densidad de defecto de 10 <sup>14</sup> para PbS .....	77
5.2	Simulación y caracterización de celdas de PbS-EDT/ PbS-TBAI/ TiO <sub>2</sub> /ITO con densidad de defecto 10 <sup>15</sup> para PbS.....	88
5.3	Simulación y caracterización de celdas PbS-EDT/ PbS-TBAI/ TiO <sub>2</sub> / ITO con densidad de defecto 10 <sup>14</sup> para PbS.....	100
5.4	Análisis de celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS.....	112
Capítulo 6 Conclusiones .....		119
Trabajo a Futuro.....		120
Publicaciones y Congreso.....		121
Bibliografía.....		125





# Capítulo 1 – Introducción

En el mundo de la tecnología, los investigadores buscan nuevos métodos para la síntesis de nanopartículas sin químicos peligrosos y tóxicos con el objetivo de disminuir el impacto ambiental. Una solución fuerte que ofrece la comunidad de investigadores es el uso de síntesis verde de nanomateriales con aplicaciones tecnológicas novedosas. Se han publicado diversas investigaciones sobre la obtención de nanopartículas y óxidos mediante la química verde los cuales se investigan métodos más baratos, seguros y ecológicos [1]. Por esta razón, la búsqueda de agentes alternativos, menos costosos y ecológicos representa un campo activo de investigación.

Desde la perspectiva de la nanociencia considerada notablemente como un campo en evolución en los últimos años, se ha observado que las nanopartículas (NP) permiten numerosas aplicaciones en diversos desarrollos tecnológicos y científicos de disciplinas como física, química, biología, microbiología, electrónica y agricultura. Las nanopartículas son materiales que consisten en una dimensión de menos de 100 nanómetros (nm) de tamaño y poseen un alto impacto que se vincula de mayor a menor tamaño [1]. Las ciencias relacionadas con los procesos químicos se han percibido durante mucho tiempo como ciencias peligrosas y, a menudo, el público asocia la palabra química como tóxica, contaminante, entre otras. Diseñar productos químicos y procesos sostenibles más seguros requieren de grandes esfuerzos, para limitar accidentes y daños a la humanidad y, sobre todo, al medio ambiente. Para ello, existen principios de química verde, los cuales son criterios o pautas que proporcionan procesos para una síntesis química segura y amigable con el medio ambiente.

Desde la primera mitad del siglo XIX se desarrollan investigaciones sobre las celdas solares basadas en tintes orgánicos. En 1839, Becquerel encontró que un voltaje se produce cuando dos electrodos de platino se introducen en un electrolito de

haluro metálico mientras éste es iluminado por una incidencia de luz [2]. Las primeras celdas sensibilizadas como electrodos fueron reportados en 1887 por Möser [3]. En 1960, investigaciones reportaban que los mecanismos de operación de las celdas sensibilizadas por tinte, se originaba por inyección de electrones, los cuales se generaban por la fotoexcitación de la luz incidente sobre el tinte, generando portadores hacia la banda de conducción de sustratos semiconductores tipo  $n$  [4]. El concepto se desarrolló en los siguientes años con el empleo de quimisorción de la tinta sobre una superficie semiconductor [5,6], siendo después el uso de partículas dispersadas para proporcionar suficiente área superficial en las celdas de tinte [7,8].

En 1991, O'Regan y Grätzel demostraron que colocando una película de óxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , se podría efectuar como un fotoánodo tipo  $n$  del cual podría incrementar el área superficial efectiva de incidencia de luz solar y, a su vez, un incremento en la eficiencia de una celda fotovoltaica [9]. Con todo ello, se mejoró la colección de radiación solar por lo cual incrementó el poder de conversión hasta un 12% de eficiencia que permitirían a las celdas de tinte ser un competidor contra otras tecnologías de celdas solares [10]. Diferente a las celdas solares de silicio, la tecnología de celdas fotovoltaicas de tinte (Dye-sensitized solar cells, DSSCs) está compuesta en su mayoría por sensibilizadores o tintes. El tinte requiere de un electrodo tipo  $n$  como es el caso del óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y un electrolito respectivamente [11]. Las celdas fotovoltaicas de materiales de última generación también emplean síntesis en soluciones coloides. Las eficiencias de las celdas fotovoltaicas permiten un estudio a fondo debido su obtención por técnicas de depósito de películas a bajo costo, mejor estabilidad y rendimiento fotovoltaico de las celdas. En cuanto a las síntesis, las propiedades ópticas y eléctricas pueden ser optimizados a nivel de ingeniería molecular, mientras que las propiedades de los portadores de carga pueden ser mejorados por la optimización de los semiconductores y la composición de los electrolitos o soluciones [12].

## 1.1 Motivación

Una de las problemáticas de la fabricación de las celdas solares es la eficiencia fotovoltaica. Existe una gama inmensa de materiales que son caros debido a que sus procesos de obtención requieren equipos especializados y procesos contaminantes, debido a esta razón la motivación para la realización de este trabajo de doctorado enfatiza la disminución del impacto ambiental que se genera por la obtención de los materiales que conforman una celda fotovoltaica. Esto ha llevado a la necesidad de encontrar nuevos y novedosos materiales a bajo costo para uso de capas transportadoras de electrones en celdas fotovoltaicas mediante síntesis de química verde. Otra problemática que se tiene es que se deben de fabricar varias muestras de celdas para estudiar parámetros, esto puede ser solucionado a través de programas de simulación para celdas solares, siendo una manera efectiva de eficiencia de los recursos. Por lo cual también, se realizó el estudio de celdas fotovoltaicas simuladas mediante programas accesibles y confiables que permiten nuevas investigaciones de celdas solares de nanocristales en la búsqueda de transiciones tecnológicas a pesar de que existen materiales contaminantes que no puede ser eliminados de manera definitiva, sin embargo, se suscita transitar hacia las nuevas rutas de química verde amigable con el medio ambiente para la obtención de celdas fotovoltaicas de nueva tecnología.

## 1.2 Justificación

Actualmente, debido a la emergente necesidad de nuevas fuentes de energías renovables, es necesario realizar investigación de la obtención de nuevos nanomateriales para el desarrollo de celdas solares con una mejor eficiencia fotovoltaica usando métodos de síntesis más amigables al medio ambiente. Aun se tiene la transición de seguir usando tradicionales clásicos para la fabricación de celdas solares. En el presente trabajo se implementarán nuevos métodos de obtención de nanopartículas mediante química verde. En dicha propuesta se pretende realizar la síntesis y caracterización para la obtención del óxido de titanio para su aplicación en celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS-1D.

## 1.3 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar óxido de titanio por química verde para su aplicación en celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS-1D.

## 1.4 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por química verde para su aplicación en celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS-1.
- Obtener la fase anatasa del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).
- Caracterizar el óxido de titanio por técnicas estructurales, morfológicas, composicionales y ópticas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas mediante sol-gel.
- Diseñar heteroestructuras de celdas fotovoltaicas de carácter superestrato
- Analizar los resultados de simulación por un software llamado SCAPS-1D.
- Interpretar los resultados de simulación por SCAPS-1D.



## **Capítulo 2 – Aspectos Teóricos**

### **2.1 Síntesis por química verde**

La química verde se define como el diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y residuos de sustancias peligrosas [12]. La definición y el concepto de química verde se formularon por primera vez en principios de la década de los 1990 [13]. En los años posteriores, ha habido una adopción internacional que resultó en la creación de cientos de programas e iniciativas gubernamentales sobre química verde con el fin de reducir el uso de sustancias nocivas para el medio ambiente.

### **2.2 Principios de la química verde**

Los doce principios de química verde fueron introducidos por Paul Anastas y John Warner [13]. Son un nuevo enfoque para el diseño de nuevos productos y procesos químicos, que se aplican desde la materia prima utilizadas en los procesos químicos hasta la eficiencia y seguridad de la transformación, la toxicidad y biodegradabilidad de los productos y reactivos usados durante un proceso químico. Dichos principios atienden a que el objetivo de la química verde es reducir los peligros en todas las etapas de un proceso y/o síntesis química haciéndolo económicamente rentable como se muestra en la figura 1.

Los doce principios son:

1. Prevención. Evitar residuos que después deban llevar un proceso de tratamiento posterior una vez que se hayan formado.
2. Economía de átomos. Los métodos de síntesis deberían diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados durante el proceso hasta el final del producto.

3. Síntesis de sustancias químicas menos peligrosas. Siempre que sea posible, los métodos sintéticos deberían diseñarse para utilizar y generar sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente
4. Diseño de productos químicos más seguros. Los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia de su función y reducir la toxicidad.
5. Disolvente y auxiliares más seguros. El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes reactantes, etc.) deben hacer innecesario siempre que sea posible e inocuo cuando se utilicen.
6. Diseño de la eficiencia energética. Los requisitos energéticos deberán reconocerse por sus impactos ambientales y económicos el cual debe minimizarse. Los métodos sintéticos deben realizarse a presión y temperatura ambiente
7. Uso de materias primas renovables. Una materia prima debe ser renovable en lugar de agotarse siempre que sea técnica y económicamente viable
8. Reducir derivados. La derivación innecesaria (modificación temporal de procesos físicos/químicos) deben minimizarse o evitarse si es posible., porque tales pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar desechos
9. Catalizadores. Los reactivos catalíticos (lo más selectivos posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para degradación. Los productos químicos deben diseñarse de modo que al final de su función se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación. Las metodologías analíticas deben desarrollarse para permitir la supervisión y el control en tiempo real en el proceso antes de la formación de sustancias peligrosas.



12. Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes. Las sustancias utilizadas en un proceso químico deben elegirse para minimizar la posibilidad de accidentes químicos, incluidos escapes, explosiones e incendios.

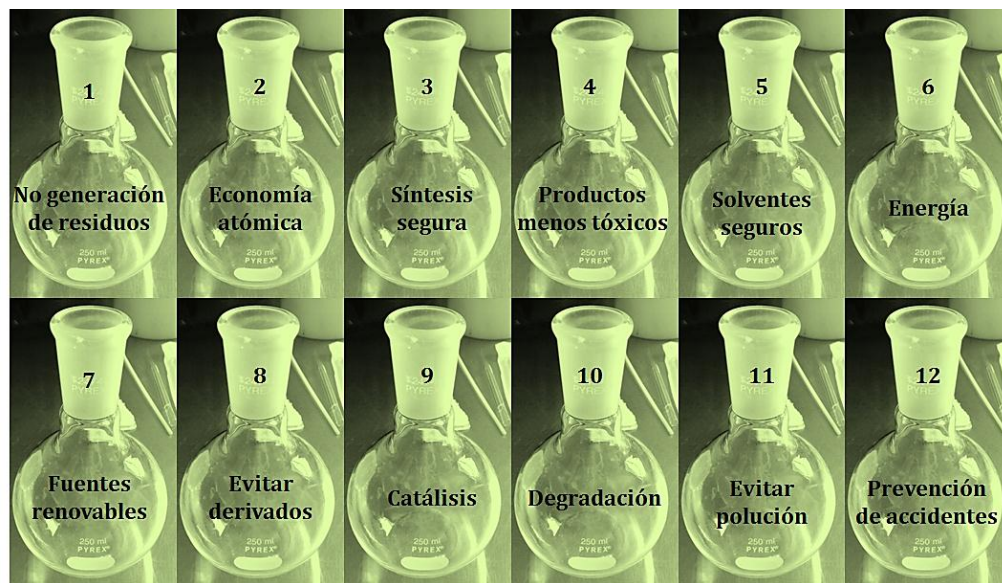


Figura 1. Los doce postulados de la química verde [13]

## 2.3 Síntesis de nanomateriales por química verde

La biosíntesis de nanopartículas ha atraído la consideración de varios científicos debido a que sus procesos químicos y físicos son costosos y las condiciones de reacción son más complejas. Como resultado, en busca de nuevas rutas de bajo costo para la síntesis de nanopartículas, los investigadores han utilizado microorganismos y extractos de plantas [14], logrando así la obtención de nanopartículas de diferentes elementos o compuestos químicos con un control simple, de bajo costo y no tóxico mediante síntesis verde. La siguiente tabla 1 muestra los semiconductores y metales obtenidos por diferentes plantas mediante síntesis ecológicas [15-34].

Tabla 1. Nanopartículas semiconductoras y metales obtenidos por diferentes plantas en síntesis verde

Nombre científico de la Planta	Nanopartícula	Referencia
<i>Trigonella foenum-graecum</i>	MgO	[15]
	Au	[16]
	Ag	[17]
<i>Azadirachta indica</i>	ZrO <sub>2</sub>	[18]
	Ag	[19]
<i>Phyllanthus niruri</i>	Ag	[20]
<i>Peel Citrus</i>	TiO <sub>2</sub>	[21]
<i>Psidium guajava</i>	FeO	[22]
	Ag	[23]
	Ag	[24]
<i>Calotropis gigantea</i>	ZnO	[25]
	Ni	[26]
<i>Aloe Vera</i>	Ag	[27]

<i>Vitex negundo</i> Linn	ZnO	[28]
<i>Glycyrrhiza glabra</i>	Ag	[29]
<i>Cinnamon</i>	Ag	[30]
<i>Ocimum basilicum</i>	ZnO	[31]
	CuSO <sub>4</sub>	[32]
<i>Nyctantes arbor-tristis</i>	Au	[33]
	Ag	[34]

El desarrollo ecológico para la preparación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estables se establecen como alternativa sustentable [35-38].

## 2.4 Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

El titanio es el cuarto elemento químico más abundante de la tierra. En la naturaleza, el titanio se produce sólo en forma de óxidos mixtos en combinación con otros elementos. El TiO<sub>2</sub> está formado por elementos de titanio, del número atómico 22 del grupo IV B, y de Oxígeno, del número atómico 8 del grupo VI A. Este óxido puede exhibir tres fases diferentes a distintas temperaturas: Anatasa, Rutilo y brookita [39] como se muestra en la figura 2.

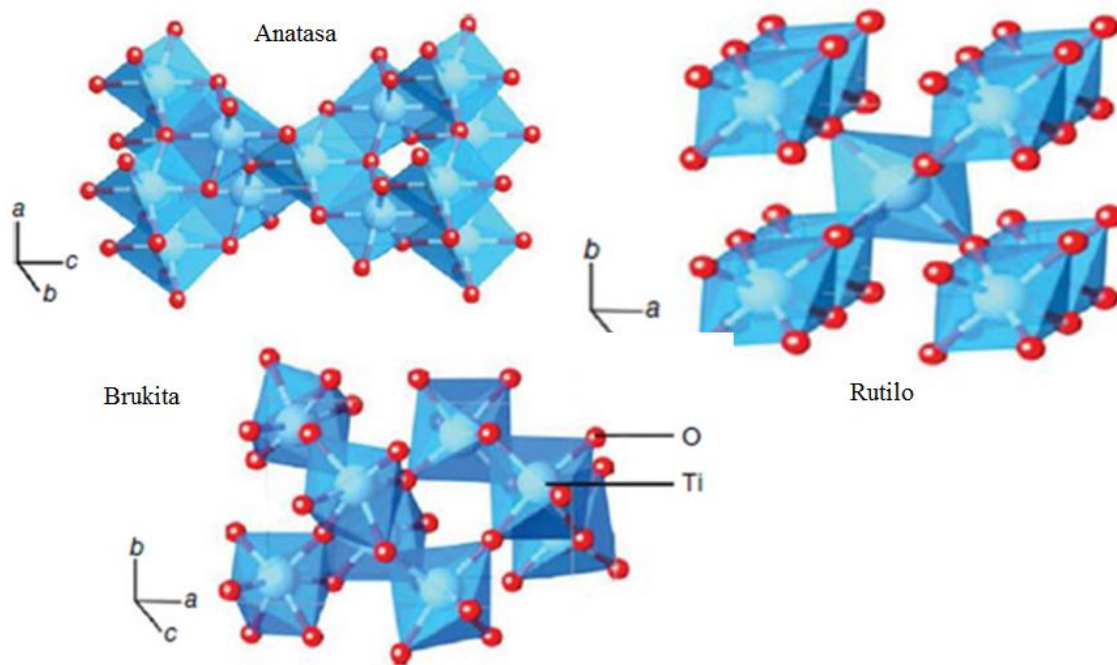


Figura 2. Diferentes estructuras cristalinas del óxido de titanio (anatasa, rutilo y brookita) [39]

El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un valioso material con características especiales como control fácil, costo reducido y no toxicidad, por lo cual puede usarse en celdas fotovoltaicas, sensores químicos y aplicaciones de destilación ambiental. Las nanopartículas del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) tienen buenas propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas [40]. El TiO<sub>2</sub> puede ser preparado por diferentes metodologías como: sol-gel, síntesis solvotermal, microondas, microemulsion, depósito químico en fase vapor (chemical vapor deposition), electrodeposición, hidrotérmico, entre otros [41]. Actualmente se está trabajando en el campo de obtención de óxido de titanio por síntesis verde. El proceso de síntesis verde es una técnica ecológica debido al uso de extractos de plantas (hojas, flores, semillas y cáscaras), bacterias, hongos y enzimas para la síntesis de nanopartículas de óxido de titanio en lugar de una gran cantidad de productos químicos [42].

El óxido de titanio (IV) (titanio) existe en tres fases: anatasa, rutilo y brookita. La anatasa y rutilo tienen aplicaciones más extensas porque son más estables que la fase brookita. En las tres formas, los átomos de titanio (Ti<sup>4+</sup>) están coordinados con

seis átomos de oxígeno ( $O_2^-$ ), formando octaedros " $TiO_6$ ". La anatasa y el rutilo tienen una geometría tetragonal, a diferencia de la Brookita, que tiene una geometría ortorrómbica. [43]. En el rutilo, el octaedro " $TiO_6$ " está ligeramente distorsionado, mientras que en la anatasa consiste en unidades octaédricas fuertemente distorsionadas. En la estructura del rutilo, cada octaedro está rodeado por diez octaedros cercanos, en cambio, en el polimorfo anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos. Las distancias interatómicas también difieren entre los polimorfos. Para la anatasa, con respecto al rutilo, las distancias Ti-Ti son más largas y, en cambio, las distancias Ti-O son más cortas. Estas diferencias en las estructuras causan diferentes densidades de masa y estructuras de bandas electrónicas entre las dos formas de  $TiO_2$ . Debido a sus propiedades intrínsecas la fase anatasa es la más interesante para las aplicaciones fotocatalítica, fotovoltaicas, entre otras [44].

El óxido de titanio es un semiconductor de tipo  $n$  ya que, al igual que en otros óxidos de transición metálicos, sus vacantes de oxígeno representan el tipo de defecto predominante en el  $TiO_2$ . Cada cristal tiene varios defectos estructurales; por ejemplo, defectos puntuales que son sitios vacantes donde los átomos constituyentes faltan dentro de la estructura y los átomos intersticiales ocupan el espacio entre los sitios atómicos regulares [44]. Los defectos puntuales contribuyen a la conductividad eléctrica de dos maneras: pueden proporcionar ionización y también pueden moverse en respuesta a un campo eléctrico que produce una corriente iónica. Una vacante de oxígeno se forma por la transferencia de un átomo de oxígeno en un sitio normal al estado gaseoso. Estas vacantes de oxígeno actúan como donantes de electrones por lo que el material contiene un exceso de electrones que resulta en un aumento de la conductividad eléctrica.

Las celdas fotovoltaicas que utilizan óxidos conductores transparentes como es el óxido de titanio ( $TiO_2$ ), se reconocen como una alternativa rentable a los dispositivos fotovoltaicos de silicio convencionales [45], debido a la amplia disponibilidad y no toxicidad del óxido de titanio (IV).

## 2.5 Celdas Fotovoltaicas

Las celdas solares o también llamadas celdas fotovoltaicas son dispositivos que reciben la radiación solar convirtiéndola en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Las celdas fotovoltaicas generalmente se fabrican a partir de elementos de los grupos II, III, IV, V o VI de la tabla periódica, denominados semiconductores, de los cuales el silicio es el más abundante en el planeta Tierra y, por consiguiente, es el más utilizado en aplicaciones fotovoltaicas. Para su empleo, éste pasa por un tratamiento de purificación y recristalización, del cual se obtiene silicio monocristalino en forma de lingotes. A partir de este material se fabrican las celdas solares con obleas de silicio que son las más utilizadas en la actualidad. Sin embargo, existen nuevas investigaciones de semiconductores de segunda y tercera generación de celdas solares que también son usados para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Este el caso de las películas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), tintes orgánicos, perovskitas, y nanocristales, con el cual se fabrican celdas solares de películas delgadas, transistores de película delgada y otros dispositivos optoelectrónicos.

## 2.6 Componentes de una celda fotovoltaica

La figura 3 muestra los componentes básicos de una celda fotovoltaica de colorante de manera esquematizada. Las capas que lo configuran son: una película de óxido conductor transparente (TCO) depositada sobre un sustrato de vidrio; una capa *tipo n* que servirá como ánodo, comúnmente llamado transportador de electrones (*Electron Transporting Material*, ETH); colorante o tinte; un electrolito; una capa *tipo p* ó generalmente, llamado transportador de huecos (*Hole Transporting Material*, HTM), y electrodo posterior.

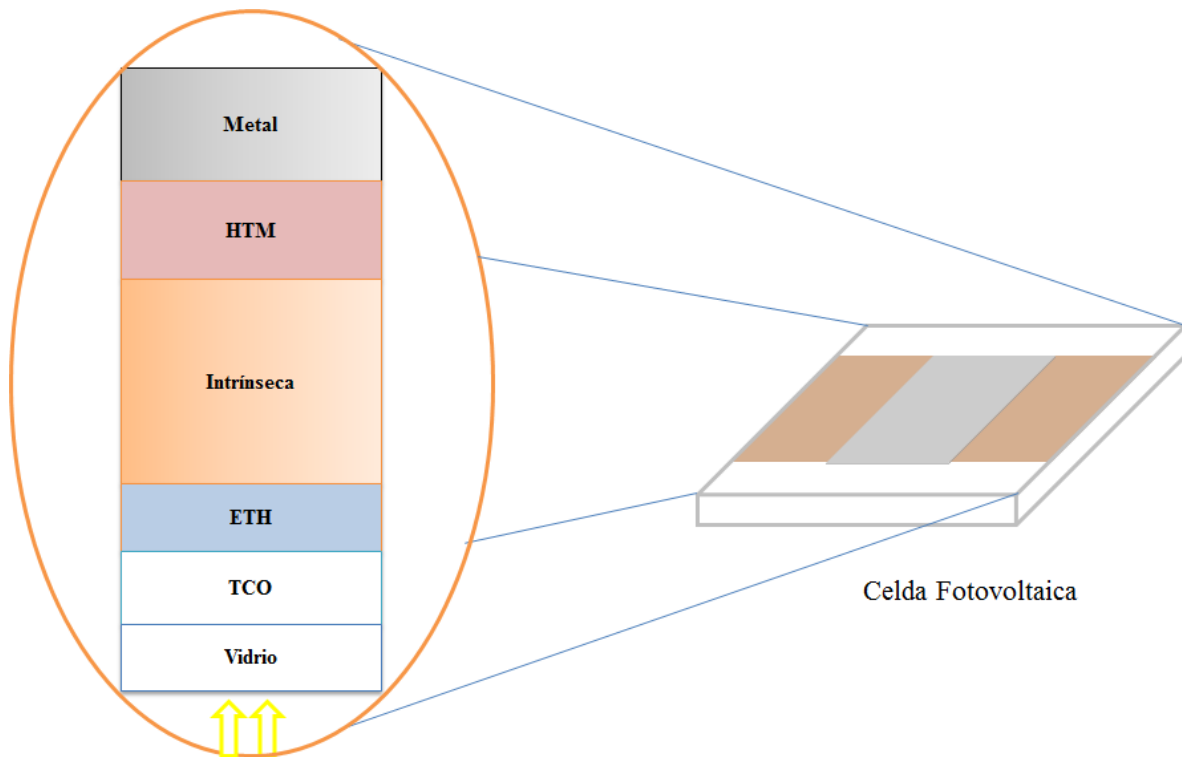


Figura 3. Representación esquemática de los componentes de una celda fotovoltaica de tinte ó colorante [12]

**Fotoánodo:** Generalmente, la mayoría de las celdas fotovoltaicas consisten en un fotoánodo conductor transparente (*Transparent, Conductor Oxide, TCO*). Las películas de TCO están fabricadas por óxido de estaño fluorinado (FTO) y/o óxido de estaño dopado con indio (ITO). El óxido conductor transparente (TCO) se requiere para la colección de electrones proveniente del fotoánodo compuesto por el colorante y el óxido de Titanio  $TiO_2$ . Las películas deben estar fabricadas con una baja resistencia por cuadro ( $< 20 \Omega/\square$ ) a temperatura ambiente con una máxima transparencia de radiación solar. De acuerdo con los investigadores, el óxido de titanio es el mejor semiconductor para fotoánodos debido a su mejor eficiencia de recolección de portadores en el rango de luz ultravioleta, un índice de refracción alto y su estabilidad comparado con los demás óxidos conductores transparentes [46]

**Transportadores de huecos y electrones (HTM, ETM):** Las celdas fotovoltaicas se componen básicamente de materiales de transporte de carga como lo son los

electrones y huecos. Los diseños de celdas fotovoltaica de tinte orgánico requieren de nuevos materiales para el transporte de portadores, ya sea electrones (*Electron Transporting Material*, ETH) o huecos (*Hole Transporting Materials*, HTM). Los nuevos materiales deben presentar adecuadas propiedades térmicas, morfológicas, ópticas, entre otras.

Para los materiales transportadores de electrones (ETH), se han estudiado varios semiconductores de óxido de banda ancha como es el caso del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) y el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) para su posible aplicación como recolectores de electrones para celdas fotovoltaicas. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  ha demostrado ser superior por sus propiedades como alta estabilidad química, no toxicidad, abundancia y alta eficiencia. A diferencia de otros materiales de óxido semiconductor de banda ancha como el óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ), el óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  es resistente a la fotodegradación cuando es fotoexcitado [47,48]. Por lo tanto, el fotoánodo está hecho de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) de tamaño nanométrico en fase anatasa para la recolección de electrones y para permitir la conducción electrónica [49].

Los transportadores de huecos (HTM) han sido los más estudiados por su gran relevancia e impacto en las celdas fotovoltaicas de tinte. Generalmente, los materiales HTM utilizados en las celdas fotovoltaicas de tinte son de tipo orgánico. Las características principales que deben tener los HTM es mejorar la resistencia de los agentes ambientales externos, como la humedad, que deterioran el componente de tinte orgánico de las celdas fotovoltaicas. Entre otros aspectos, los transportadores de huecos deben poseer alta movilidad de portadores, resistencia térmica y alta estabilidad térmica. Generalmente, los HTM de tipo orgánico dependen de su estructura molecular y pueden ser incluso de estructura polimérica. Entre los materiales más reportados se encuentran el PEDOT: PSS, Spiro-MeOTAD, PBTT, entre otros [50].



**Electrodo posterior (contra-electrodo):** La función fundamental del electrodo posterior, o contra-electrodo, es coleccionar los electrones que se generan por los procesos de redox, generados en el tinte, y transferirlos a la celda fotovoltaica para su circulación. También se debe considerar que el electrodo posterior actúa como espejo y refleja la luz no absorbida hacia el fotoánodo para una mejor utilización de la luz solar incidente [51]. Por lo tanto, el contra-electrodo debe poseer características tales como una alta actividad catalítica, alta conductividad y reflectividad, alta superficie porosa, resistencia a la corrosión química, alta estabilidad química y mecánica. Asimismo, el nivel de energía del contra-electrodo debe coincidir con el potencial del redox electrolítico y tener una buena adhesividad hacia el sustrato de TCO, entre otras funciones básicas.

**Capa absorbidora o intrínseca:** La capa de absorción en una celda fotovoltaica desempeña un papel fundamental en los dispositivos fotovoltaicos al generar los portadores, electrones y huecos, en la irradiación solar e iniciar los mecanismos de transporte de carga. En el caso del silicio amorfo (a:Si), del cual se fabrican celdas solares de películas delgadas, transistores de película delgada y otros dispositivos optoelectrónicos [52]; en donde el espesor de la capa absorbente es fundamental para una mejor captación de luz incidente. La figura 4 muestra la posición en la cual la capa de absorción, o intrínseca, se posiciona en una celda fotovoltaica.

La propiedad fundamental de los tintes es absorberse en el fotoánodo y capturar la luz solar incidente en todas las longitudes de onda que sea posible en el espectro visible de 400nm a 750 nm. El tinte debe tener una alta estabilidad a la luz y al calor. De igual forma, debe ser altamente soluble en disolventes orgánicos para tener una absorción eficiente.

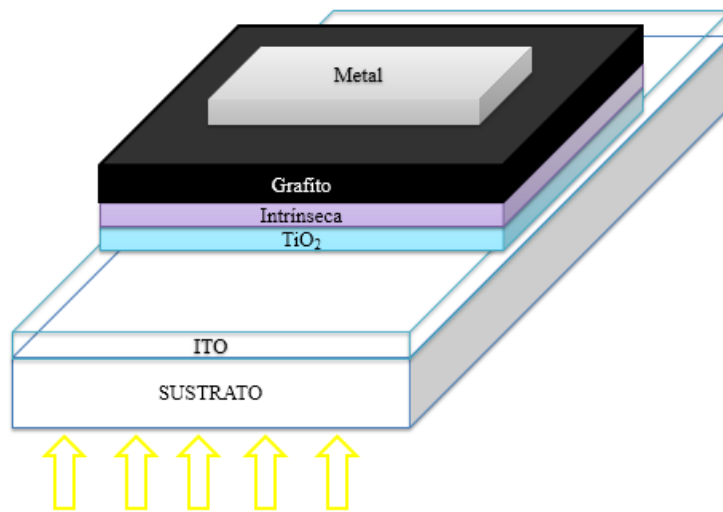


Figura 4. Celda Fotovoltaica de tipo n-i-p. La capa absorbidora empleada puede ser de materiales tipo perovskitas, tinte orgánico, nanocristales, entre otros [53].

## 2.7 Celdas Fotovoltaicas de Película Delgada

El desarrollo y fabricación de celdas fotovoltaicas de películas delgada va en aumento cada año. Empresas de software realizan investigaciones en el campo de la energía fotovoltaica con nuevos métodos simulación en fabricación, así como el uso de nuevos materiales semiconductores. Muchos fotosensibilizadores, como los complejos metálicos, las porfirinas, ftalocianinas, perovskitas y los colorantes orgánicos libres de metales son utilizados para fabricar celdas fotovoltaicas [53-55]. Esta "explosión" fue estimulada por tres factores:

- La perspectiva de rentabilidad a corto plazo en mercados.
- La prueba de que los costos de fabricación podrían reducirse significativamente, año tras año, siguiendo curvas de aprendizaje de la fabricación de alta tecnología.
- La percepción de que las tecnologías verdes jugarán un papel cada vez más importante en una sociedad plagada de un consumo excesivo de combustibles fósiles y enfrentada a importantes cambios climáticos inducidos por la actividad humana.

Las tecnologías fotovoltaicas de película fina "clásicas" se pueden agrupar en tres grandes categorías, basadas en diferentes materiales absorbentes activos: seleniuro de cobre-indio-galio y variaciones de los mismos (en lo sucesivo denominado "CIGS"), telurio de cadmio (CdTe) y, finalmente, silicio amorfo hidrogenado (a-Si: H) / silicio microcristalino ( $\mu\text{-Si: H}$ ) y sus aleaciones, reagrupados en la categoría "silicio de película fina" [56] (Figura 5).

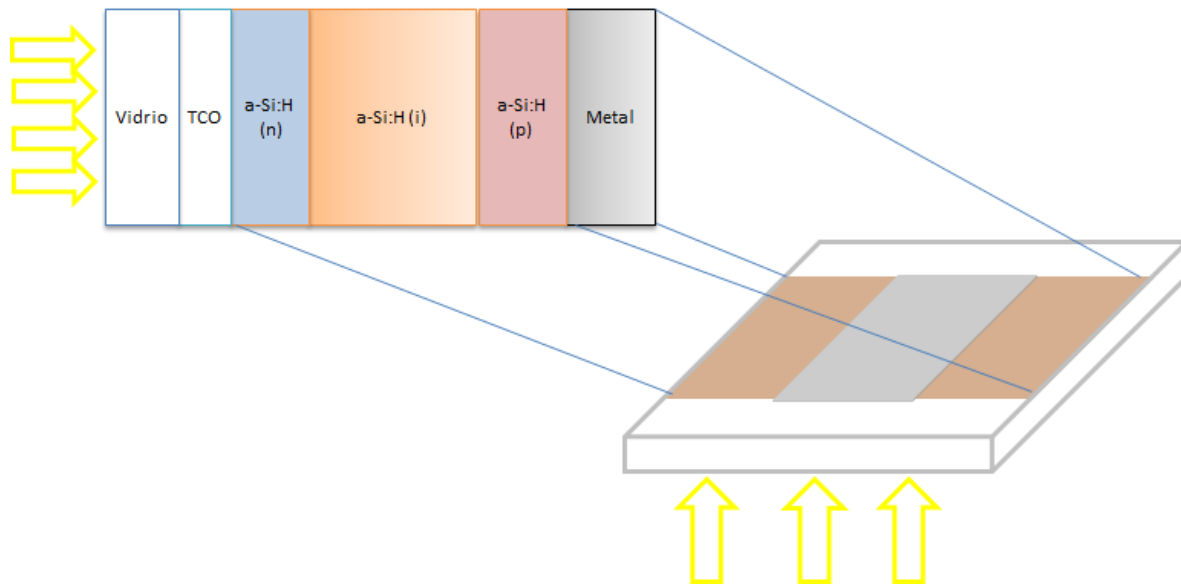


Figura 5. Celda Fotovoltaica de película delgada de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [56]

Existen otros semiconductores que han sido utilizados en la fabricación de celdas solares de películas delgadas. Las películas delgadas basadas en el uso de calcopiritas (CIGS y compuestos derivados) resultan atractivas por las altas eficiencias que se logran cercanas a las del silicio cristalino. Sin embargo, uno de los principales desafíos de fabricación es controlar adecuadamente la deposición de la aleación cuaternaria utilizada como material absorbente y de forma reproducible en condiciones de producción en masa. Además, la disponibilidad de algunos semiconductores, como es el caso del indio (In), podría convertirse en una preocupación debido a su escasez mundial. Otros semiconductores, como es el caso de la tecnología de telurio de cadmio, también se benefician de las eficiencias

logradas a escala de laboratorio. El telurio de cadmio, como capa absorbidora en una celda fotovoltaica, tiene la ventaja de que las técnicas de deposición son muy rápidas y relativamente fáciles. [57].

Actualmente, se realizan investigaciones para desarrollar celdas solares de tipo perovskita de película ultradelgada (PSC) basadas en semiconductores de perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, como  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$  y  $\text{Cl}$ ) [58,59]. Con la adopción de los materiales de perovskita y las técnicas procesadas en solución, se han desarrollado estructuras de dispositivos de mayor complejidad. Las celdas fotovoltaicas de tipo perovskitas son generalmente de configuraciones de película delgada con una capa selectiva de electrones (ESL) / capa selectiva de huecos (HSL), particularmente las configuraciones *nip* y *pin* como se muestra en la figura 6 [60,61].

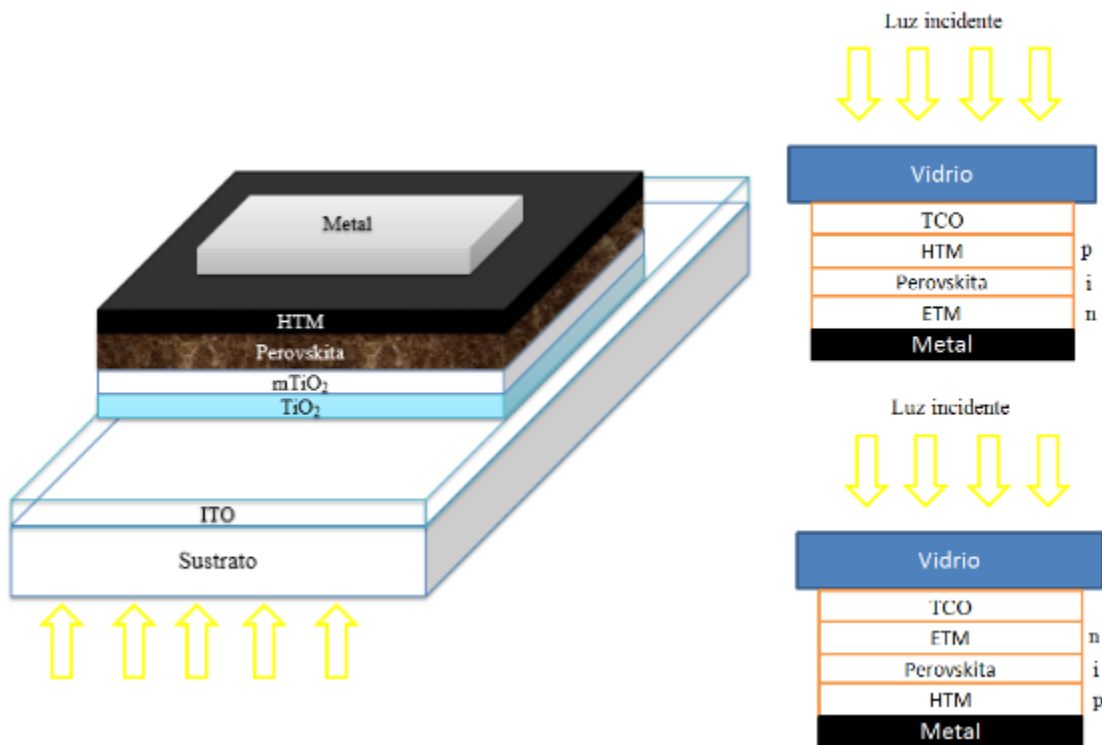


Figura 6. Configuraciones básicas de celdas fotovoltaicas de tipo superestrato *nip* y *pin* [53].

## 2.8 Celdas Fotovoltaicas de Tinte

Los semiconductores orgánicos son una clase especial de hidrocarburos insaturados que pueden clasificarse fácilmente en dos categorías llamadas moléculas pequeñas conjugadas y polímeros conjugados. Los materiales moleculares pequeños han mostrado una baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes, por lo tanto, sus películas delgadas generalmente se preparan por evaporación térmica en alto vacío [62]. Por otro lado, los polímeros exhiben descomposición y degradación al calentarse, por lo tanto, sus películas delgadas no se preparan por evaporación térmica. Las películas delgadas de polímero pueden prepararse fácilmente con varios otros métodos; como el depósito por rotación, serigrafía, el recubrimiento por pulverización o la impresión por inyección de tinta de sus soluciones, lo que permite dispositivos de gran área, ultrafinos, flexibles y de muy bajo costo [63].

Giacomo Ciamician, un profesor de química de la Universidad de Bologna, Italia, estuvo muy interesado por la habilidad de las plantas para coleccionar la radiación solar. En sus primeras investigaciones propuso que las energías fósiles reaccionaban con la luz del sol que llegaba a la superficie terrestre [64]. Ciamician, clasificó una "fotosíntesis artificial" en tres tipos:

- Reacciones de fisión de enlace monolítico
- Sistemas de conversión-almacenamiento de energía molecular
- Reacciones de transferencia de electrones por luz inducida

Las reacciones de fisión de enlace monolítico son de tipo reacciones fotoquímicas simples y siempre son endergónicas, es decir, que la reacción química de energía libre de Gibbs da un resultado positivo. Los productos primarios son altamente

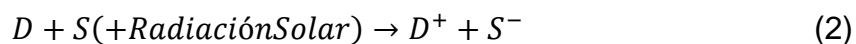
reactivos "radicales libres" y se someten a una reacción secundaria utilizando toda o parte de su energía almacenada en la reacción.



Una dificultad de las reacciones de fisión de enlace monolítico es la de absorber fotones pues poseen una alta energía de enlace AB. Un enlace de energía AB debe ser menos de  $300 \text{ KJ}(\text{mol})^{-1}$ . Un ejemplo, son los fotólisis de NOCl para obtener NO y  $1/2\text{Cl}_2$ . Los rendimientos de enlace de estas reacciones son muy lentos y no tienen valor práctico.

Los sistemas de conversión de almacenamiento de energía molecular se obtienen por medio de reacciones químicas que se enfocan en el almacenamiento de energía molecular neta. La formación de nuevos enlaces se da por isomerización o reorganización de enlaces existentes en reacciones unimoleculares. Las reacciones estudiadas son en su mayoría las que están involucradas en moléculas orgánicas saturadas, por lo cual, altas energías son requeridas para las demandas de las reacciones de isomerización (fotosensibilizadores), el cual absorben en la región UV del espectro electromagnético. Por lo tanto, los fotones de alta energía de la radiación solar son muy escasos, por ello la conversión de energía solar de los sistemas tiende a ser muy baja, al rededor del 1%.

El tercer tipo de reacción de acuerdo con Giacomo Ciamician, se refiere a las reacciones de transferencias de electrones fotoinducidas, las cuales involucran uno o más electrones generados por la absorción de la luz:



donde, se puede referir el termino colorante o tinte (*Dye*, D) y fotosensibilizador (*Sensitizer*, S) para las reacciones en un sistema de varios componentes que absorbe luz e inician los procesos de conversión de energía.

Es así, como las celdas solares sensibilizadas por tinte (*Dye-sensitized solar cells*, DSSCs) representan uno de los mejores avances en el campo de las tecnologías de las celdas solares. Los DSSCs son, a largo plazo, el futuro de la producción a gran escala de las celdas solares basadas en tintes debido a su fácil fabricación, bajo costo y rendimiento en la conversión de la radiación solar en corriente eléctrica. Los tintes orgánicos se clasifican como donadores y aceptores, los cuales forman una heterounión que favorece la separación de los excitones en portadores de carga útiles en los dispositivos fotovoltaicos [65].

Los materiales orgánicos conjugados como elementos activos en dispositivos optoelectrónicos explotan sus propiedades semiconductoras y con ello se han realizado dispositivos electrónicos como las celdas fotovoltaicas [66-69]. La figura 7 muestra el principio de funcionamiento de las celdas fotovoltaicas sensibilizadas por tinte (DSSC), el cual sucede debido al flujo de electrones desde el fotoánodo al contra-electrodo generando electricidad [70]. El tinte, semiconductor orgánico, funciona como un fotosensibilizador cuya función fundamental es absorber la radiación solar y generar excitones (par de electrones y huecos). Primeramente, se genera una fotoexcitación debida al potencial REDOX del colorante (1).

Los orbitales moleculares que se presentan en el semiconductor orgánico son dos, el orbital molecular ocupado más alto se denomina HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y el orbital molecular desocupado más bajo se denomina LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) que en los semiconductores inorgánicos corresponderían a las Bandas de Conducción y a las Bandas de Valencia. La brecha de energía entre el HOMO y el LUMO de las moléculas de tinte debe ser lo más corta posible para que los portadores puedan excitarse fácilmente desde el estado fundamental hasta el excitado mediante la absorción de fotones generada por una excitación óptica externa [71].

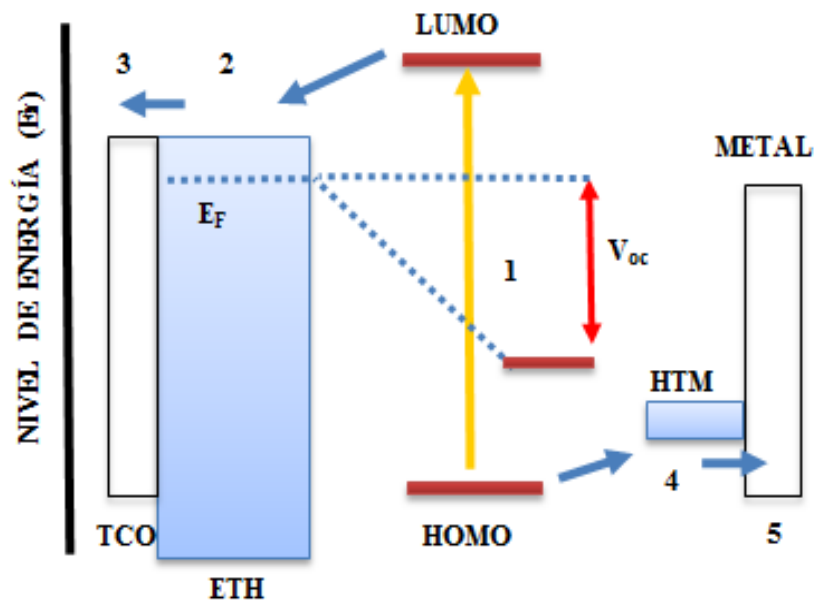


Figura 7. Diagrama esquemático de energía y principio de operación de una celda fotovoltaica de tinte [70,77].

Un semiconductor óxido metálico, generalmente Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), se coloca en contacto con el tinte, el cual será un soporte estructural que absorberá fotones de más baja energía, incrementando la generación de excitones. Por lo tanto, el tinte debe poseer grupos de anclaje como los grupos de ácido carboxílico o fosfórico para permitir la interacción efectiva con la superficie del óxido (2). El nivel de Fermi de los óxidos metálicos debe estar por debajo del nivel LUMO de las moléculas de tinte con la finalidad de facilitar que los electrones excitados fluyan del tinte hasta el material transportador de electrones (*Electron Transporting Material*, ETM), el cual suele ser óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) de la fase anatasa nanocrystalina para, posteriormente, facilitar que los electrones excitados fluyan al TCO y generar electricidad (3) [72]. La transferencia de electrones del tinte a  $\text{TiO}_2$  debe ser rápida y sin sufrir descomposición al estado fundamental para evitar la recombinación. La carga extraída puede realizar un trabajo eléctrico en el circuito externo y, eventualmente, regresar al contra electrodo donde queda recubierto en el sustrato de vidrio FTO que actúa como contraparte de la celda fotovoltaica. Para los dispositivos fotovoltaicos DSSC de tipo  $p$ , el nivel de colorante HOMO debería tener



un potencial más positivo que la banda de valencia de los semiconductores de tipo  $p$  (4,5) [73]. El voltaje generado bajo iluminación externa corresponde a la diferencia entre el nivel de fermi del electro y el potencial REDOX del tinte o colorante (5).

Sin embargo, existe la recombinación de fotoelectrones en la interfaz FTO/fotoánodo/tinte y la pareja de electrolitos redox produce la pérdida de los fotoelectrones [74-76]. La diferencia entre el potencial redox del electrolito y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del tinte provoca la pérdida de electrones en la interfaz tinte/electrolito, produciendo un segundo sobre-potencial. Por lo tanto, la elección de materiales apropiados con energías de borde de banda adecuadas para minimizar las pérdidas de recombinación es uno de los requisitos principales para mejorar los parámetros fotovoltaicos [77].

## 2.9 Configuración Superestrato y Estrato

La figura 8 muestra las configuraciones de celdas fotovoltaicas denominadas de tipo *estrato* o *substrato* y la configuración de *superestrato*. La configuración superestrato significa que el substrato de la estructura se encuentra localizado en la parte frontal de la celda fotovoltaica con respecto a la luz incidente como se muestra en la figura 8. Típicamente, un sustrato de vidrio es utilizado para asegurar la transmitancia de luz hacia la estructura básica de la celda solar. En la configuración *estrato* se puede emplear cualquier tipo de sustrato (no necesariamente transparente), tales como: vidrio, metal o polímeros flexibles [78-80].

Por lo tanto, en la configuración de tipo *nip*, las capas pueden ser secuenciales a partir del depósito de la capa tipo  $n$  seguida por la capa tipo  $i$  y, posteriormente, la capa tipo  $p$  donde la luz incide [81-83]. El contacto trasero es de un material metálico, mientras que el contacto frontal debe ser de un Óxido Conductor Transparente (TCO). Las configuraciones anteriores poseen ventajas y

desventajas. El mismo nombre de la configuración *estrato* indica la ventaja que posee contra la configuración *superestrato*.

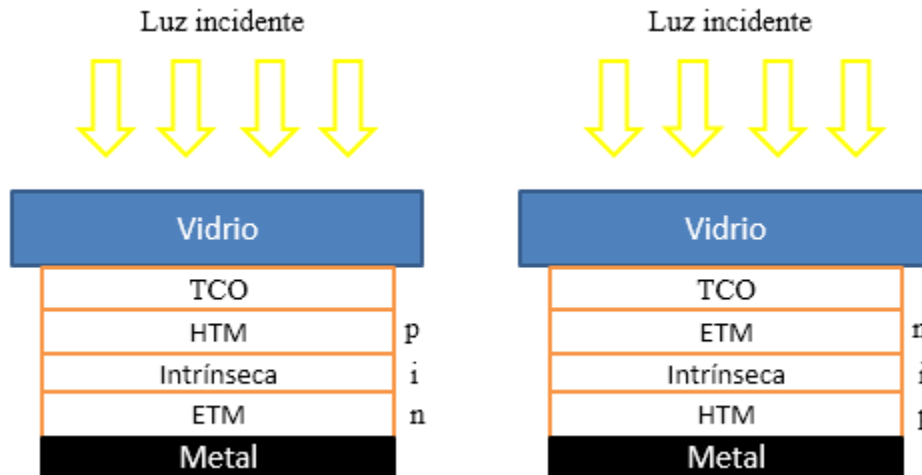


Figura 8. Configuraciones de Celda Fotovoltaica: a) superestrato tipo pin b) superestrato tipo nip [78].

## 2.10 Simuladores Fotovoltaicos

Durante varios años han existido diversas investigaciones en el campo de los simuladores fotovoltaicos. Los programas de modelado y simulación de nanomateriales y dispositivos semiconductores constituyen una interesante herramienta para lograr una alta eficiencia en el estudio de celdas fotovoltaicas [84-86]. La optimización del espesor de películas de celdas fotovoltaicas, el nivel de dopado de las capas extrínsecas, configuración de contactos y confinamiento óptico son necesarios para obtener un mejor rendimiento de celdas fotovoltaicas son variables que han sido investigados por diferentes simuladores tales como PC-1-D, AFORS-HET, AMPS-1-D, ASA, SCAPS-1-D y Silvaco Atlas [87-89].

AMPS es un simulador de dispositivos de celdas fotovoltaicas desarrollado en la Universidad Estatal de Pensilvania. Los programas de simulación resuelven numéricamente tres ecuaciones principales: ecuación de Poisson, ecuaciones de

transporte y ecuaciones de continuidad para el transporte de electrones y huecos [90].

El software PCID se utiliza con mayor frecuencia para simular las características de las celdas fotovoltaicas. El programa utiliza un método numérico de elementos finitos para resolver las ecuaciones de transporte de semiconductores de los portadores, tanto de huecos como electrones, totalmente acopladas en una dimensión [91]. Se han realizado muchos estudios sobre celdas solares para superar las limitaciones de la eficiencia de las celdas solares existentes [93].

Silvaco TCAD se refiere a Tecnología de Diseño Asistido por Computadora. Esto significa que las simulaciones por computadora se utilizan para Desarrollar y optimizar tecnologías y dispositivos de procesamiento de semiconductores. Sylvaco Atlas proporciona capacidades generales para sistemas bidimensionales (2D) y tridimensionales basados físicamente (3D) simulación de dispositivos semiconductores [94]. Se resuelven las simulaciones TCAD de ecuaciones diferenciales parciales físicas fundamentales como las ecuaciones de Poisson, difusión y transporte en un dispositivo semiconductor. Este enfoque físico profundo brinda precisión predictiva a la simulación TCAD, por lo tanto, vincula la simulación muy estrechamente con el desarrollo de tecnología, lo que resulta en beneficios significativamente mayores del uso de la simulación [95].

En la actualidad, el simulador de capacitancia de celdas solares (SCAPS, a Solar Cell Capacitance Simulator) es uno de los más usados para el diseño de dispositivos fotovoltaicos por su gran diversidad, facilidad y de libre acceso [96]. El software SCAPS se desarrolló para el estudio y simulación de celdas fotovoltaicas de película delgada y heterounión. La figura 9 muestra el panel de control del simulador SCAPS. Las simulaciones a través del programa SCAPS fueron desarrolladas por la Universidad de Gent, las cuales pueden modelar y describir una celda fotovoltaica con varias capas y diferentes propiedades.

SCAPS permite la simulación de celdas fotovoltaicas de una sola dimensión [96]. El simulador SCAPS resuelve las ecuaciones de la teoría de los semiconductores para

la investigación de celdas fotovoltaicas simuladas [97]. Las ecuaciones de Poisson para electrones y huecos (3); las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos (4), y las ecuaciones de transporte de portadores para electrones y huecos (5) [98]

- Las ecuaciones de Poisson para electrones y huecos

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon_r} [p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p - \rho_n] \quad (3)$$

donde  $\varphi$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$ ,  $N_D$ ,  $N_A$ ,  $\rho_p$  y  $\rho_n$  son el potencial electrostático, la carga eléctrica, la permitividad del vacío, la permitividad relativa, las impurezas donadoras, las impurezas aceptoras, la distribución de huecos y la distribución de electrones.

- Las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos

$$\frac{dJ_n}{dx} = G - R \quad (4)$$

$$\frac{dJ_p}{dx} = G - R$$

donde  $G$  es la tasa de generación y  $R$  es la tasa de recombinación

- Las ecuaciones de transporte de portadores para electrones y huecos

$$J_n = D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n E \quad (5)$$

$$J_p = D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p E$$

donde  $J_n$  es la densidad de corriente para electrones y  $J_p$  es la densidad de corriente para huecos.

SCAPS proporciona el estudio de diversos parámetros de los semiconductores [99]. La banda prohibida, la afinidad eléctrica, densidad efectiva de estados de la banda de conducción, la densidad efectiva de estados de la banda de valencia, la velocidad térmica del electrón, la velocidad térmica del hueco, las movilidades de electrones y de huecos, la densidad de donadores y de aceptores, y finalmente el estudio de la densidad de defectos son variables de los semiconductores que el simulador de capacitancia de celdas solares (SCAPS-1D) permite simular para obtener los parámetros de las celdas fotovoltaicas simuladas [100-102]. El diseño de celdas solares de película delgada con materiales novedosos puede emplearse en el simulador SCAPS-1D [103-105].

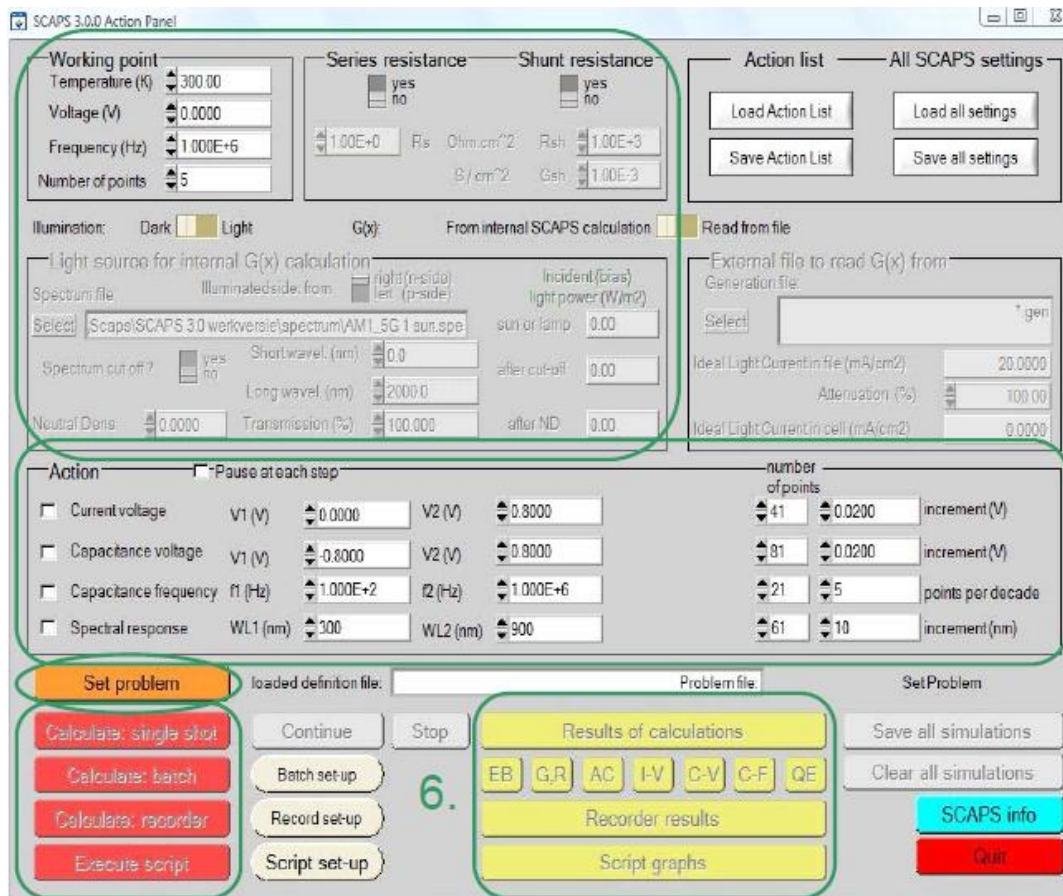


Figura 9. Panel de control del simulador SCAPS utilizado para el diseño de celdas fotovoltaicas simuladas [96].



## Capítulo 3 - Desarrollo experimental

Este capítulo se enfoca en el estudio y análisis de los procesos de obtención y caracterización de óxido de titanio compacto, así como en el estudio para la aplicación en capas transportadores de electrones y huecos para celdas fotovoltaicas. Para la obtención de las nanopartículas se utilizó principalmente el método de SOL-GEL mediante síntesis verde para el óxido de titanio compacto.

### 3.1 Técnicas de Síntesis Verde

Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tienen numerosas aplicaciones en disciplinas como física, química, biología, microbiología, electrónica, agricultura y medicina, o en procesos de catálisis, de generación de energía y protección del medio ambiente [106]. Los métodos químicos y físicos tradicionales para la preparación de nanopartículas de óxido de titanio pueden desarrollarse a través de diferentes metodologías como lo son: sol-gel, CVD, microonda, solvotérmico, sonoquímico, micro-emulsión, electrodeposición, hidrotérmico, entre otros [107-110]. Todos estos métodos físico-químicos tienen desventajas como los costos en su fabricación puesto que demandan gran cantidad de energía y requieren el uso de agentes químicos costosos no ecológicos.

Los métodos ecológicos incluyen el uso de organismos eucariotas o procariotas vivos (plantas, bacterias, hongos, algas, etc.) para explotar sus procesos bioquímicos para la preparación de nanomateriales [111]. Alternativamente, los extractos acuosos y etanólicos de componentes bioquímicos de organismos vivos también son útiles ya que contienen azúcares, ácidos orgánicos entre otros fitoquímicos que se pueden utilizar como agentes reductores o también se le denominan agentes capeantes naturales para la preparación de nanopartículas metálicas de valencia cero o como fuente biocompatibles [112-113]. Los agentes

capeantes solubles en agua como tenso-activos ayudan a controlar la morfología, el tamaño y la estabilidad del producto [114-115].

El fitoquímico de los extractos vegetales es importante para el desarrollo de la síntesis de nanopartículas; existen algunos reportes que relacionan la influencia fitoquímica de los extractos vegetales con las propiedades de las nanopartículas. La formación de nanopartículas se basa en el proceso de nucleación y crecimiento. Los surfactantes, también llamados agentes capeantes, influyen en el proceso. Existen varias investigaciones sobre la preparación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en presencia de extractos de plantas como se describe en la tabla 2.

*Tabla 2. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extractos de plantas*

Nombre científico de la planta	Método de síntesis	Morfología	Aplicación	Ref.
<i>Trigonella foenum-graecum</i>	Biosíntesis	Esférica	Antimicrobial	[116]
<i>S. grandiflora</i>	Biosíntesis	Triangular, cuadrada y esférica	Toxicidad en peces	[117]
<i>Azadirachta indica</i>	Sonicación	Esférica	Actividad antibacterial	[118]
<i>Phyllanthus niruri</i>	Sol-gel	Esférica		[119]
<i>Psidium guajava</i>	Agitación	Esférica con conglomerados	Antibacterial	[120]
<i>Calotropis gigantea</i>	Impregnado	Esférica y conglomerados	Antibacterial	[121]
<i>Aloe Barbadensis Miller</i>	Sol-gel	Partículas irregulares	—	[122]



<i>Ageratina altissima</i>	Incubación y centrifugación	Esférica	Actividad fotocatalítica	[123]
<i>Vitex negundo Linn</i>	Líquido iónico	Esférica y de rodillo	Actividad antibacterial	[124]
<i>Curcuma longa</i>	Biológica	Agloramedo	Actividad antipatógena	[125]
<i>Vigna unguiculata</i>	Biosíntesis	Ovalado	Antimicrobial	[126]
<i>Aspergillus flavus</i>	Biosíntesis	Esférica y agregados	Antimicrobial	[127]
<i>Glycyrrhiza glabra</i>	Sol-gel	Esférica	Actividad fotocatalítica	[128]
<i>Cinnamom</i>	Agitación	Esférica	Óptica	[129]
<i>Pomegranate</i>	Agitación	irregular	Farmacéutica	[130]
<i>Ocimum basilicum</i>	Agitación	irregular	—	[131]
<i>Nyctantes arbor-tristis</i>	Agitación y centrifugación	Esférica	—	[132]
<i>Cynodon dactylon</i>	Agitación	irregular	Antibacterial	[133]
<i>Mentha arvensis</i>	Agitación	Esférica	Antimicrobial	[134]

El papel principal de los agentes capeantes es estabilizar las nanopartículas para evitar un mayor crecimiento y aglomeración [135]. Además, los agentes capeantes conservan las propiedades particulares de la nanoestructura que van desde la composición, cristalinidad, forma y química de la superficie [136].

## 3.2 Técnicas de Caracterización de Óxido de Titanio TiO<sub>2</sub>

Durante este trabajo de tesis, se realizó la obtención y caracterización de óxido de titanio por la técnica de sol-gel, usando como agente capeante natural extractos etanólicos de la planta denominada *cola de caballo* (*Equisetum Arvense*). El óxido de titanio obtenido se caracterizó por difracción de Rayos X en polvo (XRD), microscopía de barrido electrónico (SEM), análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX), espectroscopía RAMAN y espectroscopía UV-VIS.

## 3.3 Técnicas de Caracterización UV-VIS

Los dispositivos semiconductores ópticos son principalmente dispositivos luminiscentes (diodos emisores de luz y diodos láser) o dispositivos receptores de luz (celdas fotovoltaicas y fotodetectores), por lo que las longitudes de onda de la luz dependen de los materiales semiconductores ópticos utilizados [137]. Existen diversas caracterizaciones ópticas en el área de los dispositivos semiconductores, sin embargo, en esta investigación se presenta un análisis breve de la caracterización por espectrofotometría de absorción visible y ultravioleta (Spectrophotometry UV-VIS).

La espectrofotometría de absorción visible y ultravioleta (Spectrophotometry UV-VIS) es la técnica basada en la atenuación de la radiación electromagnética medida por un material absorbente. Esta radiación tiene un rango espectral aproximadamente alrededor de 190-800 nm que también se diferencia en términos de rangos de energía y tipo de excitación de otras regiones relacionadas [138]. La figura 10 muestra el espectro electromagnético incluye una amplia gama de frecuencias de energía, pero la más útil está en el rango entre  $> 10^{19}$  (rayos  $\gamma$ ) y  $10^3$  Hz (ondas de radio). La región visible es una pequeña región del espectro y la luz visible se diferencia del otro tipo de radiación en la frecuencia de energía de sus

fotones. La absorción de luz en la longitud de onda UV-Vis (entre ~ 180-800 nm) ocurre con frecuencia a partir de muchas moléculas, como un gran número de moléculas orgánicas [139].

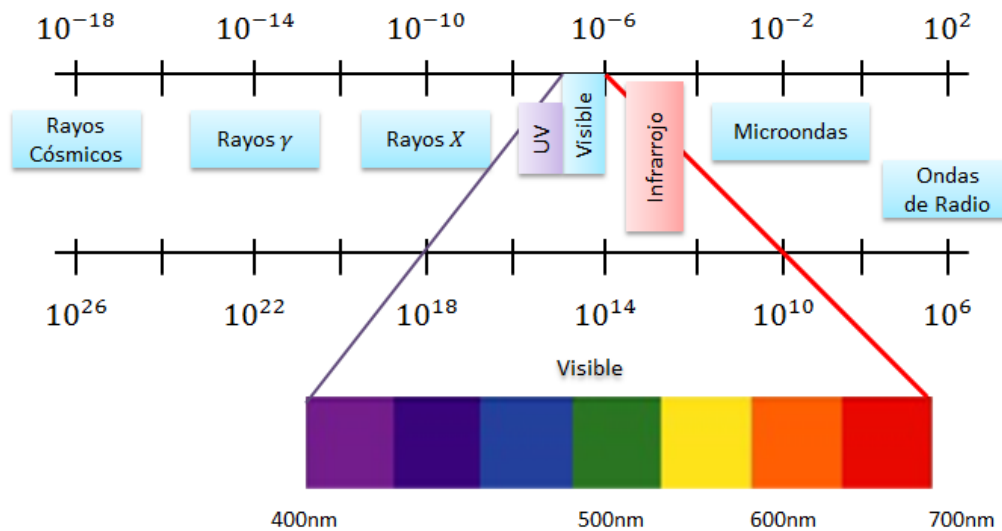


Figura 10. Espectro electromagnético en el rango visible [138].

En los semiconductores un factor importante es la banda prohibida 3ptica, o gap de energa, la cual se refiere a la diferencia de energa entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducci3n, en donde los electrones pueden saltar de la banda de valencia hacia la banda de conducci3n. Para que un electr3n d3e un salto en estas bandas se requiere una cantidad m3nima espec3fica de energa para la transici3n. Por ello, la banda prohibida se puede clasificar como directa o indirecta. La transici3n de banda directa se refiere cuando el m3nimo de energa de la banda de conducci3n se encuentra directamente por encima del m3ximo de energa de la banda de valencia que est3n en el mismo momento cristalino ( $k$  - Vector). De no ser as3, la transici3n electr3nica se denomina banda indirecta [140].

La mayor parte de los estudios de espectrofotometr3a de pel3cula o soluciones se basan en la Ley de Lambert-Beer, pero muchos de ellos son menos conscientes de

sus limitaciones. La ley de Lambert-Beer permite medir la absorbancia de una muestra en particular. También, puede medir la concentración de una especie química particular en una solución mediante la absorción de luz de una longitud de onda particular [141]. La ley de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (6)$$

donde  $I_0/I$  es la relación de intensidad de luz incidente antes y después de atravesar la muestra;  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción molar;  $c$  es la concentración y  $d$  es la longitud de la trayectoria del haz de medición en la muestra. La curva resultante se gráfica en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) en  $\text{cm}^{-1}$ .

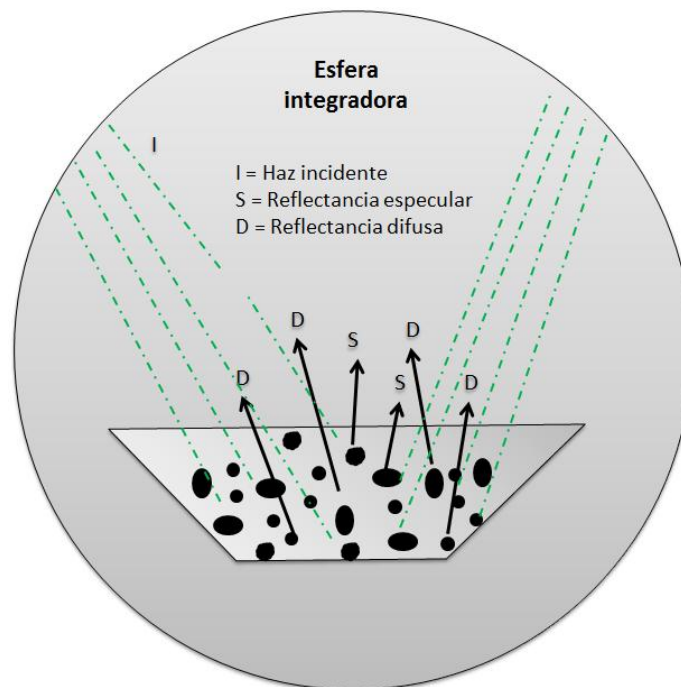


Figura 11. . Diagrama esquemático de una esfera integradora para estudio de reflectancia difusa de polvo sólido [142].

Sin embargo, cuando en el estudio de espectroscopía de una superficie de un polvo sólido, se producen dos tipos de reflexión, reflexión especular y reflexión difusa (DR) [142], la reflexión especular es la radiación directa de la superficie de la muestra de polvo; y, de acuerdo con la ley de reflexión de Snell, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. La figura 11 muestra un esquema de la reflexión difusa (DR), la cual es la radiación que penetra en la muestra de polvo y sufre dispersión, es decir, sigue muchas reflexiones, refracciones y difracción en todas las direcciones debido a la masa nanoestructurada en cada absorción dependiente de la longitud de onda dentro del nanomaterial. Una parte de esta radiación finalmente abandona la muestra en volumen en todas las direcciones. [143].

La medición de la reflexión difusa (DR) con un espectrofotómetro UV-Vis es un método estándar para determinar las propiedades ópticas de los nanomateriales en polvo [143]. En el caso de los nanomateriales en polvo semiconductores, estas propiedades son potencialmente el coeficiente de absorción (K) y la energía de banda prohibida [144]. Especialmente, el  $E_g$  es una característica importante para los nanopolvos semiconductores que especifica la capacidad de uso en aplicaciones optoelectrónicas.

La teoría de Kubelka-Munk es válida para un tamaño de partícula que es comparable a la longitud de onda de la luz incidente o más pequeña que ésta, en donde la reflectancia difusa ya no permite las contribuciones secundarias de reflexión, refracción y difracción. Cuando el espesor de la muestra está en la limitación relevante, no tiene influencia sobre la reflectancia. Por lo tanto, la ecuación de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda se puede escribir como:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (7)$$

donde  $R_\infty$  es la reflectancia difusa y  $F(R_\infty)$  se llama función de Kubelka-Munk. En la estructura de bandas parabólicas, el  $E_g$  y el coeficiente de absorción están relacionados a través de la conocida relación Tauc [144]. La relación Tauc para un material de banda prohibida directa viene dada por la expresión:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (8)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $v$  es la frecuencia de la luz y  $A$  es la constante de proporcionalidad. La potencia del paréntesis,  $n$ , se toma igual a 1/2 para materiales con banda prohibida directa. Cuando la radiación incidente se dispersa de manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción  $K$  se vuelve igual a  $2\alpha$ . En este caso, considerando el coeficiente de dispersión  $S$  como constante con respecto a la longitud de onda, la función Kubelka Munk es proporcional al coeficiente de absorción  $\alpha$  [144], aplicando la ecuación (9) obtenemos la relación:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = A(hv - E_g) \quad (9)$$

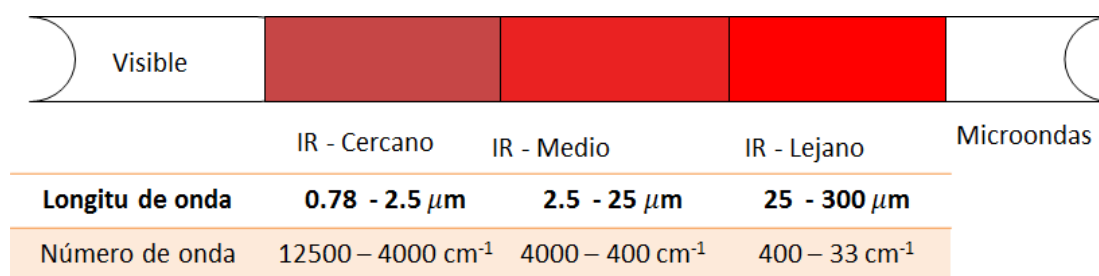
Se traza el gráfico  $(\alpha hv)^2$  frente a  $hv$  en donde se extrae fácilmente la banda prohibida de energía de una muestra semiconductor en polvo.

### 3.4 Técnicas de Caracterización FTIR, RAMAN y Rayos X

Las técnicas de caracterización empleadas durante la presente investigación fueron tres: la técnica de espectroscopia infrarroja (IR), la espectroscopia Raman y la técnica de difracción de Rayos X. A continuación, se describen brevemente las técnicas mencionadas.

**Técnica de espectroscopía infrarroja (FTIR):** La técnica de espectroscopia infrarroja (IR) se refiere al estudio de la energía en la región del espectro de radiación electromagnética en longitudes de onda más largas que las de la luz visible pero más cortas que las de las ondas de radio [145]. La región IR se divide en varias áreas las cuales son: el infrarrojo cercano (IR cercano), infrarrojo medio (IR medio), y el infrarrojo lejano (IR lejano). La figura 12 muestra los rangos de longitud de onda y número de onda de estas regiones IR [145].

La técnica de IR se puede utilizar para analizar casi todo tipo de muestras, desde líquidos, soluciones, pastas, polvos, películas, fibras, gases y superficies pueden examinarse mediante espectroscopia IR [145].



*Figura 12. Rangos de longitud de onda y número de onda de las regiones del espectro de Infrarrojo [145].*

La espectroscopia IR tiene un alto potencial en el estudio de estructuras moleculares. El espectro de IR de una molécula poli-atómica se basa en vibraciones moleculares, cada una de las cuales depende específicamente de las masas atómicas, la fuerza de los enlaces y las interacciones intermoleculares [146]. Como consecuencia, todo el espectro de IR de un compuesto orgánico proporciona una huella digital única que se puede distinguir fácilmente del patrón de absorción de IR. En otras palabras, cuando se dispone de espectros de referencia, la mayoría de los compuestos pueden identificarse sin ambigüedades sobre la base de sus espectros de IR [146].

La transformada de Fourier, que lleva el nombre del matemático y físico francés Jean Baptiste Joseph Fourier, es un método matemático para transformar una función en una nueva función. En términos generales, la transformada de Fourier se basa en un interferograma, el cual es una función del tiempo y se dice que los valores emitidos por ésta constituyen el dominio del tiempo. El dominio del tiempo se transforma de Fourier para obtener un dominio de frecuencia que, mediante deconvolución, produce un espectro [147].

La siguiente ecuación es una forma común de la transformada de Fourier con constantes de normalización unitarias:

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (10)$$

en donde  $t$  es el tiempo,  $i$  es la raíz cuadrada de -1.

La siguiente ecuación es otra forma de la transformada de Fourier (transformada del coseno) que se aplica a funciones pares reales:

$$F(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos(2\pi\nu t) dt \quad (11)$$

La relación de  $f(t)$  con  $F(\nu)$  a través de una transformada de Fourier, se muestra en la siguiente ecuación:

$$F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu) \cos(2\pi\nu t) d\nu \quad (12)$$



En el análisis de FTIR es importante la preparación de muestras las cuales deben realizarse de la manera adecuada para obtener el espectro FTIR deseable con picos agudos, buena intensidad y buena resolución [148]

**Espectroscopía RAMAN:** La espectroscopia Raman es una técnica especializada en el cambio de frecuencia de la luz dispersa inelástica de muestra cuando el fotón de la luz incidente incide en una molécula y produce un fotón disperso [149]. Raman se basa en medir el cambio en la energía del fotón saliente. El cambio en la longitud de onda de la luz dispersa depende de la composición química de las moléculas responsable de la dispersión. La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a la magnitud del cambio en la polarización molecular [149].

La figura 13 muestra que en la dispersión de Raman existen dos tipos: la dispersión de Stokes y la dispersión anti-Stokes. En el caso de la dispersión de Stokes, la energía se puede transferir a la molécula desde el fotón incidente a través del movimiento nuclear dentro de la molécula, resultando en un fotón disperso de energía reducida y, por lo tanto, frecuencia reducida. Por el contrario, en una menor proporción de la energía de las moléculas que se transfiere al fotón, debido a la distribución de la energía térmica, estas moléculas están inicialmente en un estado de mayor energía; esto es la dispersión anti-Stokes [149].

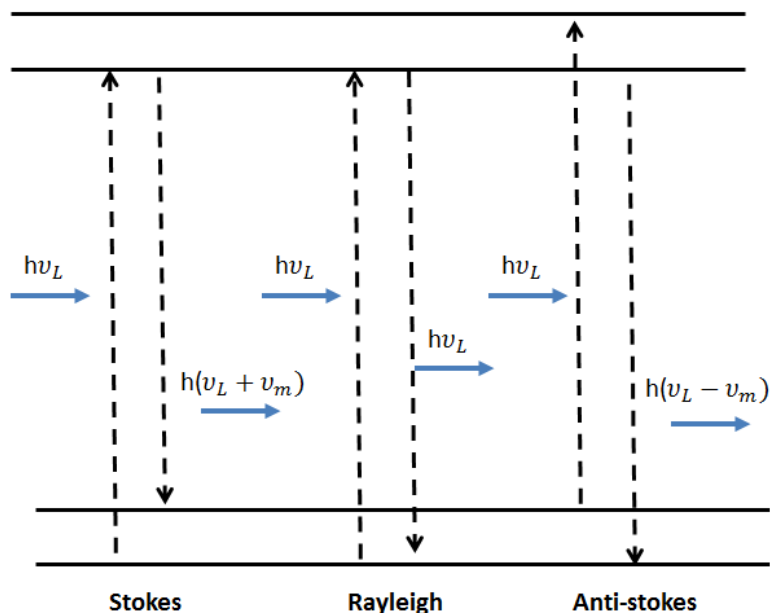


Figura 13. Diagrama de niveles de energía para transiciones en la espectroscopía de Raman. La energía de frecuencia de vibración molecular es  $\nu_m$  mientras frecuencia de vibración de luz incidente  $\nu_L$ . [149].

Un espectrómetro Raman está compuesto por una fuente de luz, monocromador, portamuestras y un detector. La Espectroscopía Raman y espectroscopia de Fourier Raman son diferentes en sus fuentes de láser y por el método de detección de la dispersión Raman [150]. Varios tipos de láseres se pueden utilizar como fuente de excitación, como el ión de criptón (530.9 y 647.1 nm), He: Ne (632.8 nm), Nd: YAG (1064 nm y 532 nm) ion argón (488.0 y 514.5 nm) y láser de diodo (630 y 780 nm). El uso de láseres infrarrojos cercanos (NIR) de 1064 nm causa un efecto fluorescente menor que la longitud de onda visible [151].

Un espectro Raman típico es un diagrama de intensidad de la dispersión de luz en números de onda (una variable que es proporcional a la frecuencia) en relación con la excitación del láser incidente específico los enlaces moleculares vibran en números de onda particulares (Fig. 2b) y cada molécula tendrá una huella digital espectroscópica característica. Como la intensidad del espectro Raman está

relacionada con la concentración de las moléculas, la interpretación de los espectros Raman pueden utilizarse para inferir la composición química de una muestra [151].

**Difracción de Rayos X:** El estudio de difracción de Rayos X se utiliza para investigar, principalmente, la estructura cristalina de los materiales a escala atómica y las desviaciones del orden cristalino perfecto, es decir, su microestructura [152]. Para los nanomateriales, la atención se centra en la microestructura, pues el aspecto fundamental es comprender cómo las extensiones de dominios de los cristales pequeños influyen en las propiedades de los materiales a estudiar.

Max von Laue en 1912 anunció el descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales en una rejilla de difracción tridimensional. Años más tarde, investigadores ingleses de nombre William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, padre e hijo respectivamente, utilizaron el descubrimiento de Laue para confirmar el modelo hipotético de sal de roca de Barlow, iniciando, así, el primer análisis de difracción de rayos X de monocristales [153].

Bragg proporcionó una explicación y medición de alternativas simples para la difracción de rayos X monocromáticos de un solo cristal después del descubrimiento de Laue de la difracción de rayos X [154]. El análisis de Bragg supuso que los cristales están en capas o planos atómicos con una distancia de separación  $d$ , los cuales producen reflexión cuando la luz incidente o los rayos X inciden en los planos de los átomos [Figura 14]. El haz incidente forma un ángulo igual con el haz difractado correspondiente en el plano de la red. Para la interferencia constructiva, la condición de difracción de Bragg se satisface si las longitudes de las diferencias de trayectoria son iguales a  $n\lambda$  y se utilizó el teorema de Pitágoras para derivar la siguiente ecuación:

$$n\lambda = \frac{2d}{\sin\theta} \quad (7)$$

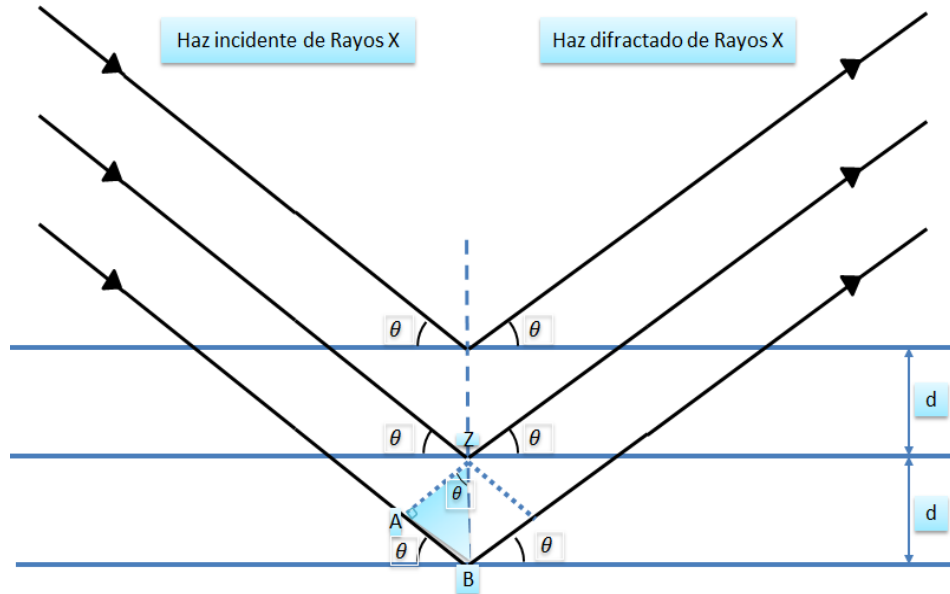


Figura 14. Diagrama esquemático de la difracción de Rayos X en una muestra cristalina con distancia "d" [159].

En 1916, Peter Debye y Paul Scherrer demostraron cómo analizar una estructura de muestras policristalinas iniciando las investigaciones del análisis de rayos x a nivel mundial. La determinación del tamaño de cristal o tamaño de grano se basa en el principio de que una disminución en el tamaño de cristales conduce a un aumento en el ancho de difracción (ensanchamiento del pico). Por lo tanto, un mayor ancho es una indicación de que no hay suficientes planos en pequeños cristales para producir una interferencia destructiva completa [155]. Debye Scherrer formuló la ecuación para estimar el tamaño de partícula como [156]:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (13)$$

donde,  $D$  = tamaño de partícula,  $\theta$  = ángulo de difracción,  $K$  = constante de Scherrer (= 0,9),  $\lambda$  = longitud de onda de rayos X,  $B$  = ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) que se mide en radianes. Se sabe que instrumentos tales como el ancho de la hendidura del detector y la muestra contribuyen al pico de ensanchamiento total debido a la reducción del tamaño y la deformación del cristalito.

Existe una fuerte relación entre los patrones de difracción y la estructura atómica periódica de los cristales en los materiales. La disposición atómica, o también llamada periodicidad, con largas distancias repetidas, causa una difracción en ángulos pequeños; mientras que distancias cortas repetidas conducen a difracción en ángulos altos [157]. La posición del pico de difracción se utiliza para determinar la forma y el tamaño de la celda unitaria, mientras que la intensidad del pico de difracción determina la posición atómica dentro de la celda y el número atómico [158].

Para determinar la intensidad de dispersión total producida por los átomos en una red cristalina, se debe considerar las diferencias de fase asociadas a la dispersión de cada átomo. Cuando existe un incremento en el orden espacial del sistema, debido a las diferentes posiciones atómicas, los efectos de interferencia constructiva y destructiva, generan picos en direcciones bien definidas que dan lugar a una difracción cristalina. Sin embargo, para un sólido amorfo, no existirá una difracción [159].

Los métodos de obtención de un patrón difracción de rayos X de la materia nanocristalina se basan en modelos estructurales en bulto (*bulk*), en diversos parámetros pertinentes tales como la periodicidad de la red, estequiometría, (des)ordenación y agitación térmica, los cuales se introducen en modelos de refinamiento normalmente realizados por métodos de mínimos cuadrados en procedimientos de emparejamiento de perfiles de patrones completos (el método de Rietveld) [160]. Existen amplias aplicaciones importantes de la difracción de rayos X que incluyen identificación de fase, tamaño de cristal, estructura de cristal, tensión/deformación residual, densidad de dislocación, determinación de parámetros de celda unitaria, coeficiente de expansión térmica, transformación de fase y orientación cristalográfica [161]. Las aplicaciones de difracción de rayos X son una técnica versátil para resolver muchos problemas relacionados con las estructuras cristalinas sólidas.

### 3.5 Técnicas de Caracterización SEM y EDS

Los nanomateriales son sistemas complejos. La extracción de información sobre la estructura cristalina, los defectos, el tamaño, la forma y la composición se realiza comúnmente mediante la combinación de diferentes técnicas de caracterización que abarcan desde la microscopía y la difracción hasta la espectroscopía, como lo son la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) [162]. Al acoplar la microscopía electrónica de barrido con la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) es posible estudiar tanto la estructura como la química de las interfaces matriz-partícula de un material dado [163] (Figura 15).

La alta resolución y/o en combinación con difracción de electrones permite caracterizar la distribución del tamaño de nanopartículas, así como la morfología de las mismas [163]. Cada trayectoria de un electrón 3D está constituida por una serie de segmentos rectos cuya longitud depende de la trayectoria libre media del electrón. Cada segmento termina cuando ocurre un evento de dispersión elástica. Después de cada evento de dispersión, la energía del electrón se reduce para modelar una pérdida de energía promedio como resultado de colisiones inelásticas [164]. La dispersión elástica se modela utilizando la sección transversal de Mott de Jablonski y colaboradores [165] y la sección transversal de dispersión Mott de Czyzewski y colaboradores.

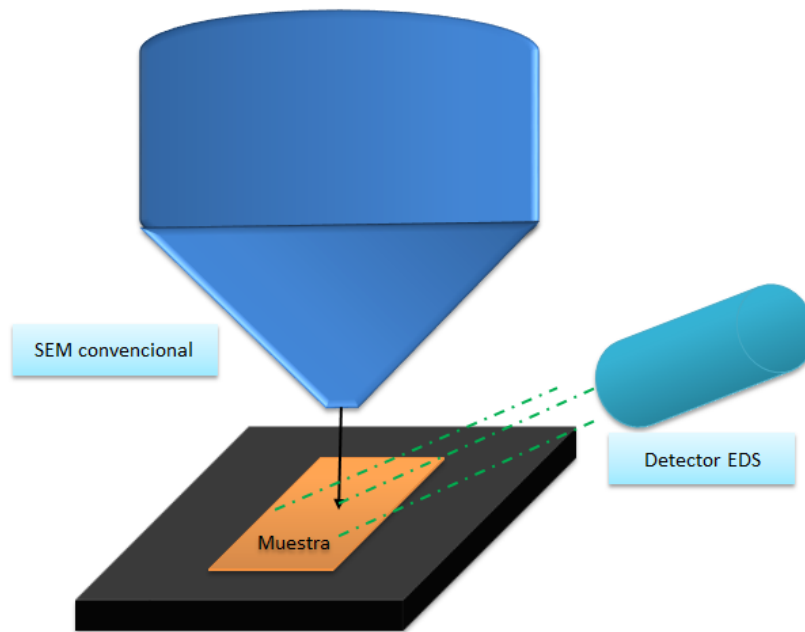


Figura 15. Diagrama esquemático de SEM-EDS [163].

### 3.6 Técnicas de caracterización de celdas Fotovoltaicas

En la caracterización electro-óptica de celdas fotovoltaicas existen diversos estudios que nos permitirán identificar los factores limitantes de los dispositivos fotovoltaicos como: la curva JV y la Respuesta Espectral. Una celda fotovoltaica puede ser representada como en la figura 16 se muestra el circuito equivalente de una celda fotovoltaica [166].

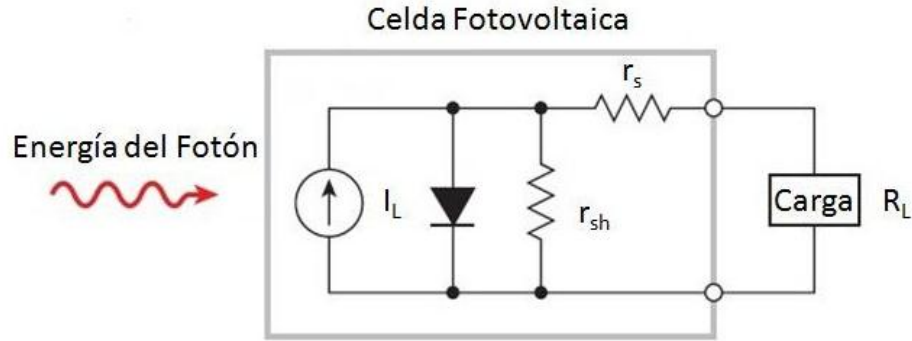


Figura 16. Representación equivalente de una celda fotovoltaica [166].

Si se conecta una resistencia de carga  $R_L$ , la corriente total será:

$$I = I_0 \left( \exp \frac{qV}{kT} - 1 \right) - I_L \quad (14)$$

$$I = I_L - I_0 \left( \exp \frac{V + IR_s}{\eta V_t} \right) - \left( \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \right) \quad (15)$$

donde  $I_L$  es la corriente fotogenerada,  $I_0$  es la corriente inversa de saturación,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura en grado Kelvin,  $q$  es la carga del electrón,  $\eta$  es el factor de idealidad del diodo ubicada entre 1 y 2,  $R_s$  es la resistencia en serie y  $R_{sh}$  es la resistencia en paralelo. La figura 17 muestra la influencia de la resistencia en serie y paralelo de una celda fotovoltaica. La resistencia en serie reduce la corriente de corto circuito afectando la máxima salida de potencia de la celda solar. La resistencia en serie es debida a la resistencia de los contactos metálicos, pérdidas óhmicas en la superficie de la celda solar, concentraciones de impurezas, y unión profunda. Idealmente debe ser cero. En cambio, la resistencia en paralelo representa las pérdidas debido a la fuga superficial a lo largo del borde de la célula solar o debido a defectos cristalinos e, idealmente, debe ser infinita [167].



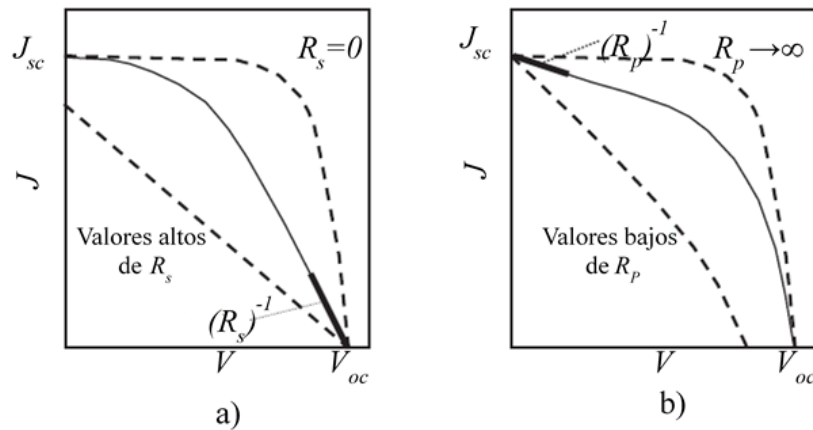


Figura 17. Efectos en una celda fotovoltaica de la resistencia: a) Serie y b) Paralelo. [168]

### 3.6.1 Análisis de Curva J-V

La figura 18 muestra la curva características  $JV$  de una celda fotovoltaica convencional. La importancia de esta técnica consiste en mostrar los parámetros que presenta un dispositivo fotovoltaico tales como:

$J_{sc}$ : Corriente máxima que puede ser extraída del dispositivo fotovoltaico cuando el voltaje aplicado es nulo.

$V_{oc}$ : Voltaje máximo generados por la celda fotovoltaica entre dos contactos cuando la resistencia de carga es infinita y la resistencia de carga es infinita.

$P_{m\acute{a}x}$ : Máxima potencia eléctrica que puede ser extraída por el dispositivo solar reflejada por un cuadro sombreado en el cuarto cuadrante de la curva  $JV$  en el particular punto de operación  $(I_{m\acute{a}x}, V_{m\acute{a}x})$

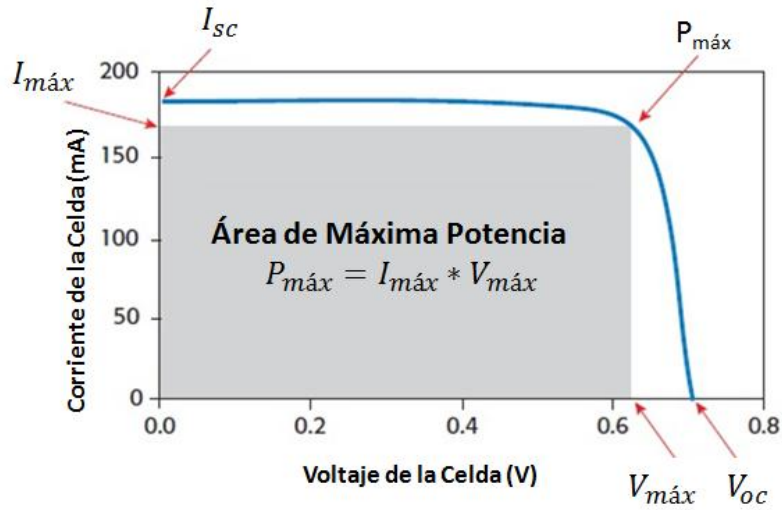


Figura 18. Representación de la curva IV de una celda solar [166]

*FF*: El factor de llenado es una medida de cómo una celda solar difiere de una celda ideal. Para ello tenemos:

$$FF = \frac{I_{m\acute{a}x} * V_{m\acute{a}x}}{J_{sc} * V_{oc}} \quad (16)$$

$\eta$ : La eficiencia es un parámetro que define la proporción de la máxima potencia de salida con la potencia de entrada de la celda que impacta en la celda solar por unidad de área.

$$\eta = \frac{I_{m\acute{a}x} * V_{m\acute{a}x}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}} \quad (17)$$

$P_{in}$ : Potencia de entrada de la celda.

Con estos parámetros se puede determinar el rendimiento de la celda solar en estudio

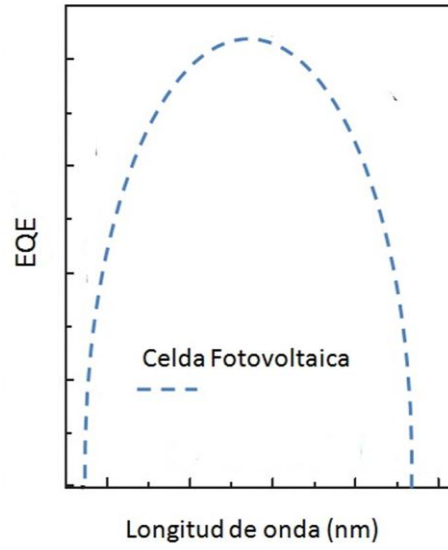
### 3.6.2 Respuesta Espectral

La Eficiencia Cuántica Externa ( $EQE$ ) de un dispositivo fotovoltaico se define como la proporción entre los pares electrón-hueco colectados y los fotones incidentes [168]. La respuesta espectral se relaciona con la eficiencia cuántica externa a través de la fórmula:

$$SR(\lambda) = \frac{q * EQE(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (18)$$

donde  $q$  es la carga del electrón y  $E(\lambda)$  es la energía del fotón a una longitud de onda específica. La celda solar es operada bajo condiciones de corto circuito mientras que la luz incidente es una función de la frecuencia.

La curva característica de EQE se muestra en la figura 19. En un caso donde la eficiencia cuántica externa sea de 100%, para una longitud de onda dada, significará que todos los fotones de esa particular frecuencia son convertidos por fotogeneración en pares electrón-hueco y que todos esos pares electrón-hueco son colectados por los contactos contribuyendo a una corriente útil en la celda. Si la curva alcanza el 50%, significa que la mitad de la contribución de corriente se pierde ya sea que los fotones no son absorbidos, o bien, debido a que los pares electrón-hueco generados se pierden por efecto de recombinación de portadores.



*Figura 19. Representación esquemática de una curva característica de Respuesta espectral de una celda fotovoltaica convencional [168].*



## **Capítulo 4. Análisis de Resultados y Discusión de TiO<sub>2</sub> por síntesis verde**

En este capítulo se presenta un estudio de la obtención de óxido de Titanio obtenido por de extractos etanólicos de tres plantas comunes como lo son la cola de caballo (*Equisetum arvense*), clavo (*Syzygium aromaticum*) y té verde (*Camellia Sinensis*) mediante el método sol-gel. Se presenta un estudio en la morfología y distribución de tamaño de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. De la misma forma, se realizó un estudio sobre el extracto de Cola de Caballo, en el cual se obtuvieron mejores resultados para las caracterizaciones de UV-Vis, Rayos X y Raman del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> presentadas y reportadas en este trabajo son, en su mayoría, esféricas, lo que concuerda con otros trabajos que reportan resultados similares utilizando extractos etanólicos.

### **4.1 Obtención de Óxido de Titanio por síntesis verde**

En la literatura se han reportado investigaciones sobre la preparación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en presencia de diferentes extractos de hierbas [169]. La siguiente tabla 3 muestra las diferencias significativas de tamaño de partículas obtenidas por diversas síntesis verdes. No existen informes previos en la literatura sobre la preparación y caracterización de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en presencia de extractos etanólicos de hojas de *S. aromaticum*, *C. Sinensis* y *E. arvense*. Existe una influencia notable en el tamaño de partícula de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> por la presencia del extracto de *E. Arvense* durante la síntesis de sol-gel. La función como agente capeante ayuda a controlar la tasa de crecimiento de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

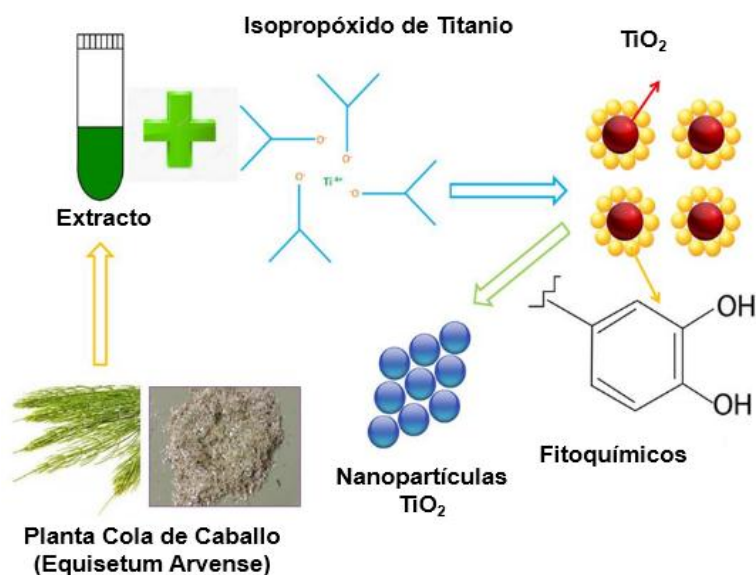


Figura 20. Representación esquemática del proceso de síntesis para la obtención de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [202].

La morfología y el tamaño de las partículas pueden verse afectados por la naturaleza del extracto vegetal utilizado en la preparación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Otros parámetros que pueden influir en estas características físicas son el método de síntesis seleccionado, la concentración del precursor, el tiempo de reacción y la temperatura. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por síntesis verde pueden presentar aplicaciones antimicrobianas, antibacterianas, antifúngicas, fotocatalíticas y farmacéuticas, como se indica en la tabla 3.

En la figura 20 se muestra la preparación de pequeñas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  morfológicamente homogéneas que se obtuvieron mediante la hidrólisis lenta de isopropóxido de titanio en etanol con la presencia de una solución acuosa alcalina que contenía un extracto etanólico de hojas de *E. arvense*. Los fitoquímicos presentes en el extracto etanólico participaron en la estabilización, como agentes de capeante de las nanopartículas, evitando la agregación y controlando el crecimiento. La identificación precisa de los metabolitos primarios y secundarios presentes en las plantas utilizadas en este trabajo ha sido reportada en trabajos ya disponibles en la literatura.

Tabla 3. Tamaño de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extractos de plantas

Nombre científico de la planta	Método de síntesis	Morfología	Tamaño de Partícula	Aplicación	Ref.
<i>Trigonella foenum-graecum</i>	Biosíntesis	Esférica	20-25 nm	Antimicrobial	[116]
<i>S. grandiflora</i>	Biosíntesis	Triangular, cuadrada y esférica	43-56 nm	Toxicidad en peces	[117]
<i>Azadirachta indica</i>	Sonicación	Esférica	25-87 nm	Actividad antibacterial	[118]
<i>Phyllanthus niruri</i>	Sol-gel	Esférica	30-50 nm		[119]
<i>Psidium guajava</i>	Agitación	Esférica con conglomerados	32.5 nm	Antibacterial	[120]
<i>Calotropis gigantea</i>	Impregnado	Esférica y conglomerados	160-220 nm	Antibacterial	[121]
<i>Aloe Barbadensis Miller</i>	Sol-gel	Partículas irregulares	60-80 nm	—	[122]
<i>Ageratina altissima</i>	Incubación y centrifugación	Esférica	60-100 nm	Actividad fotocatalítica	[123]
<i>Vitex negundo Linn</i>	Líquido iónico	Esférica y de rodillo	26 nm	Actividad antibacterial	[124]
<i>Curcuma longa</i>	Biológica	Aglomerado	50-90 nm	Actividad antipatógena	[125]
<i>Vigna unguiculata</i>	Biosíntesis	Ovalado	83.22 nm	Antimicrobial	[126]
<i>Aspergillus flavus</i>	Biosíntesis	Esférica agregados	62-74 nm	Antimicrobial	[127]
<i>Glycyrrhiza glabra</i>	Sol-gel	Esférica	60-70 nm	Actividad fotocatalítica	[128]
<i>Cinnamon</i>	Agitación	Esférica	70-150 nm	Óptica	[129]



<i>Cinnamon</i>	Agitación	Esférica	70-150 nm	Óptica	[129]
<i>Pomegranate</i>	Agitación	irregular	100 nm	Farmacéutica	[130]
<i>Ocicum basilicum</i>	Agitación	irregular	120-140 nm	—	[131]
<i>Nyctantes arbor-tristis</i>	Agitación y centrifugación	Esférica	100-150 nm	—	[132]
<i>Cynodon dactylon</i>	Agitación	irregular	13-34 nm	Antibacterial	[133]
<i>Mentha arvensis</i>	Agitación	Esférica	20-70 nm	Antimicrobial	[134]
<i>Equisetum Arvense</i>	Sol-gel	Esférica y conglomerado	20-25nm	Celda Fotovoltaica	Este trabajo

. La estructura química de los principales fitoquímicos se presenta en los extractos de *S. aromaticum* (eugenol), *C. sinensis* (epigallaca-tecin-3-galato) y *E. arvense* (isoquercitrina). Asimismo, se indican las morfologías de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas en cada síntesis. Todo esto último confirma que el etanol es la elección más adecuada como disolvente para extraer los componentes fenólicos que pueden actuar como agente surfactante de *S. aromaticum*, *C. sinensis* y *E. arvense*

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estabilizadas, como resultado de la síntesis por sol-gel se caracterizaron estructural, óptica y morfológicamente.

## 4.2 Extractos Fitoquímicos

La figura 21 muestra una representación esquemática de la estructura química de los principales fitoquímicos presentes en los extractos de *S. aromaticum* (eugenol), *C. sinensis* (epigallocatequina-3-galato) y *E. arvense* (isoquercitrina).

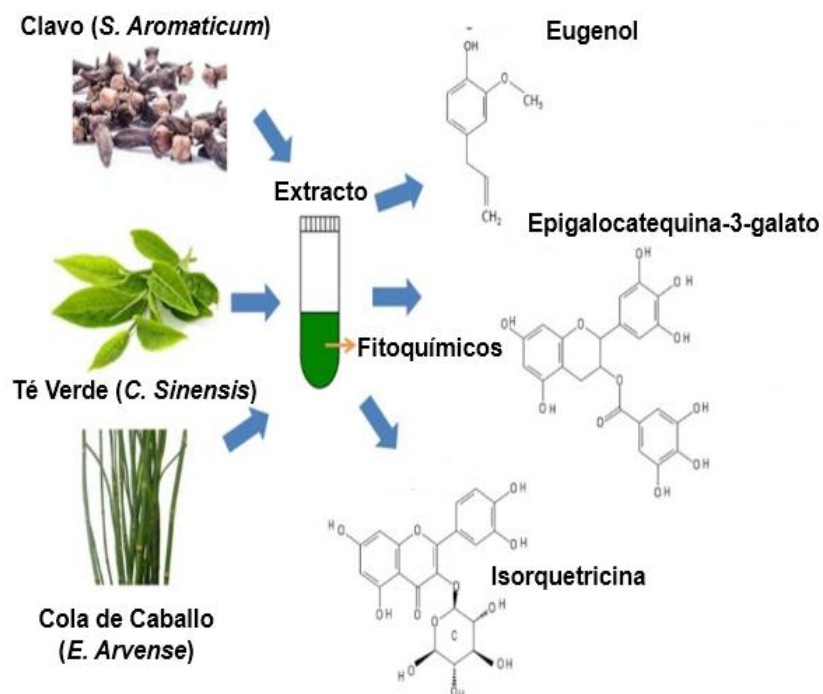


Figura 21. Representación esquemática de los principales fitoquímicos de extractos etanólicos de *S. Aromaticum*, *C. Sinensis* y *E. Arvense*. [202]

La siguiente tabla 4 muestra los principales fitoquímicos de los fitoquímicos de extractos etanólicos de *S. Aromaticum*, *C. Sinensis* y *E. Arvense*.

Tabla 4. Principales fitoquímicos de plantas de Cola de Caballo (*E. Arvense*), Clavo (*S. Aromaticum*) y Té Verde (*C. Sinensis*)

Clavo ( <i>S. Aromaticum</i> ) [171]	Té verde ( <i>Camellia Sinensis</i> ) [180]	Col de Caballo ( <i>E. Arvense</i> ) [181]
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Compuestos polifenólicos.</li> <li>➤ Estigmasterol.</li> <li>➤ Ácido oleico.</li> <li>➤ Flavonoides.</li> <li>➤ Ácido hidroxibenzoico,</li> <li>➤ Ácido hidroxicinámico,</li> <li>➤ Hidroxifenilpropano,</li> <li>➤ Terpenoides [171].</li> <li>➤ Eugenol es el derivado fenólico más abundante (72 al 90%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Flavonoides (7-9%).</li> <li>➤ Catequinas oxidadas (20-30%)</li> <li>➤ Catequinas (60-80%).</li> <li>➤ Epigalocatequina (EGCg).</li> <li>➤ Epigalocatequina (EGC), el</li> <li>➤ Galato de epigalocatequina (ECG)</li> <li>➤ Epicatequina (EC)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Esteroles (<math>\beta</math>-sitosterol.</li> <li>➤ Campesterol e isofucoesterol),</li> <li>➤ Ácido ascórbico</li> <li>➤ Ácidos fenólicos</li> <li>➤ Ácidos cinámicos</li> <li>➤ Ácidos polienólicos</li> <li>➤ Ácidos dicarboxílicos</li> <li>➤ Estririlpironas</li> <li>➤ Flavonoides (isoquercitrina, principal fitoquímico de <i>E. Arvense</i>)</li> </ul>

#### 4.1.1 Clavo (*S. Aromaticum*)

*S. aromaticum* contiene compuestos polifenólicos, flavonoides, ácido hidroxibenzoico, ácido hidroxicinámico, hidroxifenilpropano, así como diferentes tipos de terpenoides [171]. El eugenol es el derivado fenólico más abundante (4-alil-2-metoxifenol), que representa cerca del 72 al 90% de los fitoquímicos presentes en la planta. El eugenol puede actuar como agente reductor debido a su potente actividad antioxidante y reductora, en función de su disponibilidad para atrapar radicales libres. Además, el eugenol tiene la capacidad de coordinar los iones metálicos, lo que significa que puede comportarse como un agente de protección natural para estabilizar las nanopartículas metálicas [172]. Se ha informado de la síntesis verde de nanopartículas de plata en presencia de eugenol en la que se sugirió que la molécula actuaba como agente reductor [173].

En este trabajo el eugenol puede estar formando un enlace de coordinación hacia el ion  $Ti^4$  en la superficie de la nanopartícula de  $TiO_2$ . Los componentes que se encuentran en *S. aromaticum* son acetato de eugenilo,  $\beta$ -cariofileno, salicilato de metilo, pineno, vainillina,  $\alpha$ -humuleno, kaempferol, ramnetina, ácido gálico, biflorin, estigmasterol y ácido oleico [174]  $\beta$ -cariofileno; el *s. aromaticum* presenta grupos hidroxilo y carbonilo secundarios que pueden participar en la reducción de iones metálicos, incluso en ausencia de fotoactivación.

La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeido) tiene grupos funcionales aldehído, fenol y éter; tiene una actividad de eliminación de radicales libres más fuerte que el ácido ascórbico. El kaempferol (tetrahidroxiflavona) es un flavonoide que contiene cuatro grupos hidroxilo con una fuerte actividad antioxidante, mientras que la ramnetina es un flavonoide con alto potencial antioxidante. Todos estos fitoquímicos pueden actuar también como agentes reductores y protectores. Además, el ácido gálico (ácido 3, 4, 5-trihidroxil-benoico), un compuesto polihidroxifenólico con fuertes propiedades antioxidantes naturales, es capaz de eliminar especies reactivas de oxígeno, mientras que la miricetina es un compuesto fenólico con fuerte actividad antioxidante. El biflorin es una o-naftoquinona con propiedades antioxidantes y protectoras.

Además, *S. aromaticum* contiene estigmasterol, una molécula con actividad antioxidante y ácido oleico que puede actuar como agente surfactante por la interacción de su grupo carboxilo con la superficie de la nanopartícula. Hay varios informes sobre la preparación de nanopartículas de oro y plata utilizando lecitina / quitosano [175]. La superficie de las nanopartículas está recubierta con los fitoquímicos del extracto de *S. aromaticum*. Se informa que el extracto etanólico de *S. aromaticum* tiene una fuerte actividad antioxidante que podría atribuirse a la fuerte actividad de eliminación de radicales libres [176]. El contenido de compuestos fenólicos (351.83 a 17.90 mg) y flavonoides (2.28 a 0.01 mg) en los extractos etanólicos es diferente al de los extractos acuosos (fenólicos, 45.57 a 2.95 mg y flavonoides, 21.90 a 0.16 mg) [177].

#### **4.1.2 Té verde (*C. Sinensis*)**

Para *C. Sinensis* se ha informado que los principales constituyentes son polisacáridos, aceites volátiles, vitaminas, purinas, alcaloides (cafeína) y polifenoles (catequinas y flavonoides). Los extractos de *C. sinensis* contienen flavonoides (7-9%), catequinas oxidadas (20-30%) y catequinas (60-80%). Según la literatura, las catequinas más abundantes en *C. Sinensis* son el galato de epigalocatequina (EGCg), la epigalocatequina (EGC), el 3-galato de epigalocatequina (ECG) y la epicatequina (EC); las catequinas son compuestos polifenólicos con actividad antioxidante. La epigalocatequina-3-galato es un compuesto bioactivo principal que representa aproximadamente el 59% del extracto de *C. Sinensis* y tiene una fuerte actividad antioxidante. Se informa que la epicatequina (EC) puede coordinar, a través de sus grupos hidroxilo, la superficie de nanopartículas metálicas, favoreciendo su estabilización y reduciendo los iones metálicos, como en el caso de la preparación de nanopartículas de plata [178-179]. El contenido de fenólicos compuestos en extractos etanólicos de *C. Sinensis* 0,21-0,25 mg [180].

#### **4.1.3 Cola de Caballo (*Equisetum Arvense*)**

Los extractos acuosos de *E. arvense* contienen esteroides ( $\beta$ -sitosterol, campasterol e isofucosterol), ácido ascórbico, ácidos fenólicos (ácidos cinámicos, ácido cafeico, ácido di-E-cafeoil-meso-tartárico y 5-O-ácidos cafeoilshikímicos), ácidos polienólicos, ácidos dicarboxílicos (ácido equisetólico), flavonoides (isoquercitrina, kaempferol-3-O-glucósido) y estririlpironas. El extracto etanólico de *E. arvense* contiene apigenina 5-O-glucósido (22.4 mg / g), kaempferol 3-O-glucósido (26.2 mg / g), isoquercitrina (quercetina 3-O-glucósido) (152 mg / g) con una fuerte actividad antioxidante, donde el compuesto principal es isoquercitrina, un flavonoide que puede actuar como agente surfactante y que también puede participar en la reducción de los iones metálicos [181]. La composición fitoquímica varía según el lugar de origen de las plantas de *E. arvense* [182]. Debido a sus propiedades redox, los compuestos fenólicos del *E. arvense* poseen una buena capacidad antioxidante

y pueden actuar como agentes reductores o quelatos de metales, volviéndose potencialmente útiles como agentes capeantes [183]. La estructura química de los principales fitoquímicos se presenta en los extractos de *S. aromaticum* (eugenol), *C. sinensis* (epigallaca-tecin-3-galato) y *E. arvense* (isoquercitrin). Así mismo, se indican las morfologías de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en cada síntesis. Todo esto último confirma que el etanol es la elección más adecuada como disolvente para extraer los componentes fenólicos que pueden actuar como agentes surfactantes de *S. aromaticum*, *C. sinensis* y *E. arvense* (Esquema 1).

En la literatura se ha reportado el uso de extracto de *E. Arvense*. para la preparación de nanomateriales, en particular de nanopartículas de Paladio (Pd) [184]. Para el presente trabajo, los principales parámetros que influyen en las condiciones de crecimiento de las nanopartículas son el tipo y concentración de los fitoquímicos presentes en el extracto, así como la concentración de precursor de alcóxido metálico.

### **4.3 Análisis Morfológico de $\text{TiO}_2$ por Síntesis Verde**

La morfología de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel en presencia de diferentes extractos de plantas (*S. aromaticum*, *C. sinensis* y *E. arvense*), bajo las mismas condiciones sintéticas se muestran en la anterior figura 21. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en presencia de *S. aromaticum* extraen grandes agregados de partículas de forma y tamaño heterogéneos, mientras que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en presencia de extracto de *C. sinensis* están aglomeradas, más pequeñas y de forma irregular. Finalmente, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas en presencia del extracto de *E. arvense* presentaron la morfología más regular y uniforme con formas esféricas regulares y menor aglomeración. Según estos resultados, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas en presencia de extracto de *E. arvense* tienen los mejores resultados de morfología y

distribución de tamaños. Las diferencias físicas observadas podrían estar relacionadas con la influencia del extracto vegetal utilizado. La agregación de las partículas ocurre cuando las nanoestructuras primarias se agrupan en interacciones a distancias cortas debido a una acción deficiente o concentración de agentes tensioactivos apropiados [185].

El análisis de la morfología y el histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de *S. aromaticum* se muestran en la figura 22 y en la figura 23. El tamaño de la distribución de las nanopartículas está en el rango de 37 a 79 nm con una desviación estándar de 8.8 nm y un índice de polidispersidad (PDI) de 0.056-0.012; en comparación, las nanopartículas obtenidas en presencia de un extracto de *C. sinensis* mostraron una distribución de tamaño en el rango de 42 a 95 nm, una desviación estándar de 10.8 nm y un PDI de 0.066 a 0.013. Es posible observar que cuando no se utiliza extracto vegetal, el tamaño de partícula promedio estuvo en el rango de 60-120 nm con una desviación estándar de 15.28 nm y un PDI de 0.064-0.016, lo que indica que las nanopartículas son monodispersas a 550 °C. Hay una disminución en el tamaño de las partículas cuando se incluye el extracto de *E. arvense*. El análisis demostró que el tamaño medio estaba en el rango de 20 a 35 nm, con una desviación estándar de 5.7 nm y un PDI de 0.081-0.026, lo que indica que las nanopartículas son monodispersas. La distribución de tamaño de TiO<sub>2</sub> preparado utilizando diferentes extractos se obtuvo a partir de imágenes SEM. De acuerdo con estos resultados, es evidente que los agentes de cobertura naturales contenidos en los extractos de plantas afectan la distribución del tamaño de las nanopartículas.

El índice de polidispersidad (PDI) [] se calculó mediante la ecuación (19):

$$PDI = (\sigma/d)^2 \quad (19)$$

donde  $\sigma$  es la desviación estándar y  $d$  es el diámetro medio de las partículas.

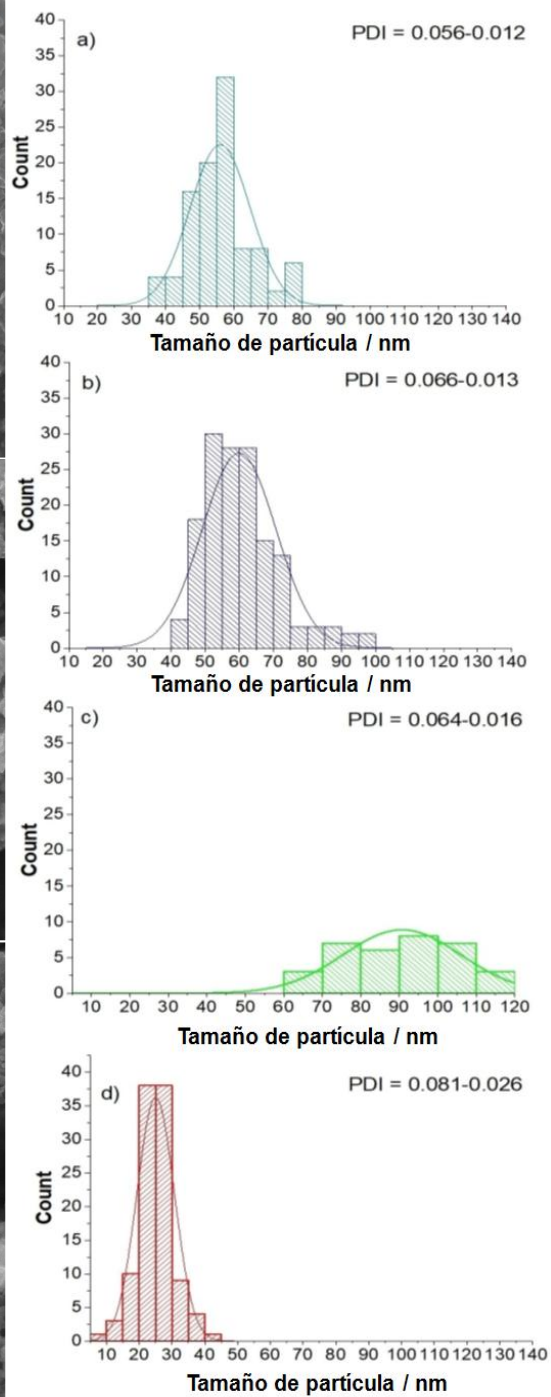
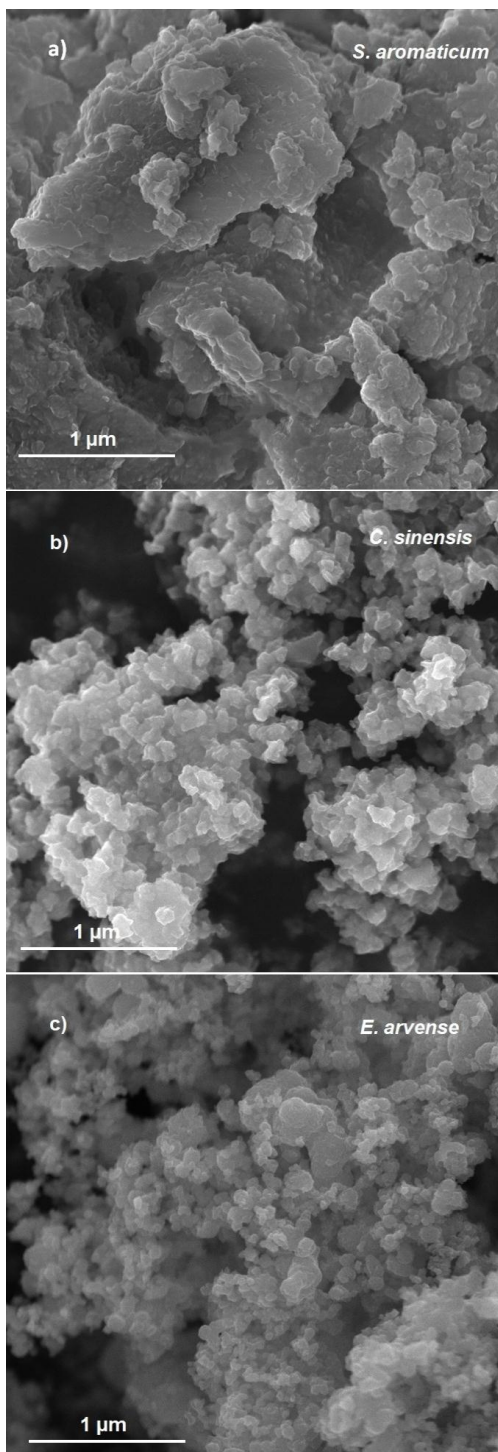


Figura 22. Distribución del tamaño del histograma para las NP de TiO<sub>2</sub> preparadas en el 2 presencia de a) *S. aromaticum*, b) *C. sinensis*, c), d) sin y con extracto de arvense y calcinadas a 550 °C, respectivamente. [202]

Figura 23. Imágenes SEM de TiO<sub>2</sub> obtenidas con diferentes extractos de plantas: a) *S. aromaticum*, b) *C. sinensis* y c) *E. arvense* [202]



Trabajos anteriores que informaron la preparación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en presencia de diferentes extractos de hierbas mostraron diferencias significativas en la morfología en comparación con nuestros resultados [116-134]. Las formas esféricas y dispersas con cierta agregación entre partículas [116], nanopartículas con triangulares o cuadradas [117], formas ovaladas [126] e irregulares [130-131]; mientras que en el presente trabajo sólo se obtuvieron nanopartículas esféricas con un tamaño promedio de 20-35 nm al utilizar extracto de *E. arvense* como se muestra en la figura 24. Este resultado se encuentra en el rango normalmente informado para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas en condiciones similares de 13 a 150 nm como se describe en la literatura.

Los resultados obtenidos por las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, en comparación con las aquí preparadas, se presentan de menor tamaño; por ejemplo, se prepararon nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con tamaños en el rango de 30 a 50 nm utilizando *S. grandiflora* [117], *Azadirachta indica* [118], *Phyllanthus niruri* [119], *Aloe Barbadensis Miller* [122], *Curcuma longa* [125], *Psidium guajava* [120] y *Ocimum basilicum* [131]. Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con tamaños en el rango de 36 a 68 nm se obtuvieron cuando se usaron extractos de *Aspergillus flavus* [127]. De los extractos de *Ageratina altissima* [123], Cáscaras de granada (*Pomegranate*) [130] y *Nyctantes arbor-tristis* [132] se reportan nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con tamaños en el rango de 60 a 100 nm. Finalmente, en la literatura se reportan en el rango de 70-150 nm los extractos de *Vigna unguiculata* [126], *Glycyrrhiza glabra* [128] y canela (*Cinnamon*) [129].

Existe una influencia notable en el tamaño de partícula de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia del extracto de *E. arvense*. Este resultado confirma que las moléculas orgánicas presentes en el extracto de *E. arvense* actúan como agentes de protección naturales y eficientes que ayudan a controlar la tasa de crecimiento de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. La figura 24c muestra un análisis de

EDS, la composición en porcentaje en peso de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  es Ti (60.71%) y O (14.54%).

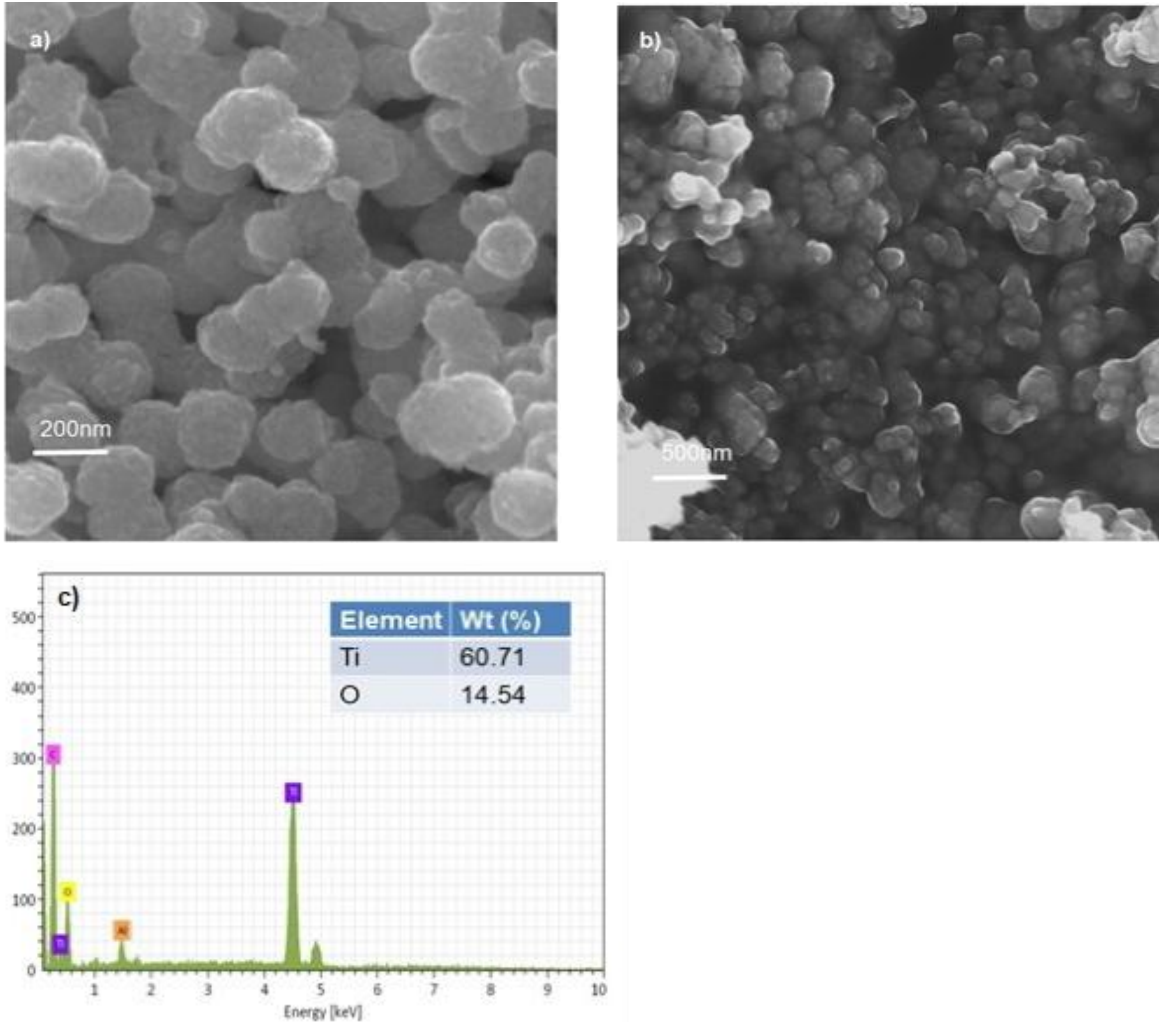


Figura 24. a) Imagen SEM de NP de  $\text{TiO}_2$  preparadas sin extracto de *E. arvense* y calcinadas a 550 °C; b) Imagen SEM de NP de  $\text{TiO}_2$  preparadas en presencia de extracto de *E. arvense* y calcinadas a 550 °C; c) Espectro EDS de NP de  $\text{TiO}_2$  preparado en presencia de *E. arvense*. [202].

También hay trazas de otros elementos, como carbono (19.52%) y Al (5.23%), que corresponde a la cinta conductora de carbono y al portamuestras de aluminio utilizado para la preparación de la muestra SEM. [187].

## 4.4 Análisis Composicional y estructural de TiO<sub>2</sub> por síntesis verde

Los espectros FTIR de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas en presencia de un extracto etanólico de *E. arvense*, antes y después del tratamiento térmico a 550 °C. La figura 25 muestran claramente varios picos que se pueden asignar a las moléculas orgánicas presentes en el extracto de *E. arvense*. El estudio comprende del rango de 4000 a 800 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Los picos a 2912 cm<sup>-1</sup> y 2845 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de estiramiento (C–H) asociadas con los grupos (–CH<sub>3</sub>) y (–CH<sub>2</sub>). Los picos a 1733 cm<sup>-1</sup> y 1632 cm<sup>-1</sup> pueden asignarse a la vibración de estiramiento antisimétrico (C=O), amida (C = N) o (COO–). El pico a 1043 cm<sup>-1</sup> se asigna a una vibración de estiramiento (C–O), típica de las funciones hidroxilo [188].

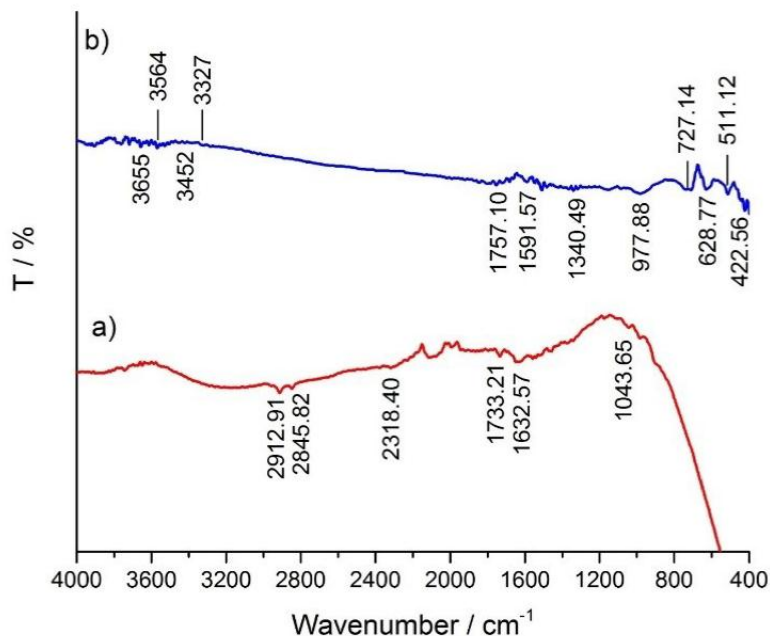


Figura 25. Espectro de FTIR de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas en presencia de extracto de cola de caballo (*E. Arvense*) (a) sin tratamiento térmico y b) a temperatura de 550 °C. [202]

El análisis de estudio de FTIR después de la temperatura de calcinación a 550 °C se realizó desde 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La temperatura alta garantizó que la materia orgánica (agentes de surfactante / reducción) se pudiera eliminar después del proceso térmico, lo que se confirmó con los espectros vibracionales de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  después de la calcinación. El análisis se realizó depositando una película delgada de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  calcinadas sobre un sustrato de silicio mediante recubrimiento por rotación. Las bandas observadas entre 800  $\text{cm}^{-1}$  y 450  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las bandas de estiramiento (Ti–O) de titanio en la fase anatasa. El pico a 727  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento (Ti–O–Ti), mientras que el pico a 628  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las bandas de estiramiento (Ti–O) que es característico del  $\text{TiO}_2$ . Los picos observados a 1340  $\text{cm}^{-1}$ , 1591  $\text{cm}^{-1}$  y 1757  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse a los modos de estiramiento (Ti–O) y de estiramiento de puente (Ti–O–Ti) [189]. Por último, la banda ancha en el rango de 3600  $\text{cm}^{-1}$  a 3200  $\text{cm}^{-1}$  puede asignarse al estiramiento del grupo hidroxilo (O–H) ubicado en la superficie de las nanopartículas de óxido metálico [190].

Según los resultados de FTIR, antes de la calcinación las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se muestra un conjunto de vibraciones diferentes típicas de grupos químicos comunes que se encuentran en biomoléculas como alcoholes (–O–H), alquenos ( $>\text{C}=\text{C}$ ), aminas ( $=\text{N}-\text{H}$ ), flavonoides, N–H aminas primarias (– $\text{NH}_2$ ) y secundarias, grupos hidroxilo (–OH) de fenoles y ácidos carboxílicos (–COOH) [191]. La interacción química que puede ocurrir entre los grupos hidroxilo de los grupos fenólicos con la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que es responsable de controlar el tamaño y la estabilidad de las partículas. El mecanismo de nucleación en las NPs de  $\text{TiO}_2$  con el extracto de E. Arvense se muestra en el esquema 2. Las moléculas de isoquercitrina extraídas de E. arvense pueden interactuar con la superficie de las nanopartículas de óxido de titanio controlando el proceso de transferencia de masa y crecimiento de partículas [192]. Además, este proceso mejora la estabilidad termodinámica de las nanopartículas. Finalmente, el proceso de secado y calcinación determinará la forma final y cristalinidad de las nanopartículas de óxido de titanio [193]. El mecanismo de recubrimiento y

estabilización de nanopartículas es similar para los fitoquímicos eugenol y epigallacatecina-3-galato presentes como el agente de surfactante más abundante para los extractos de *S. aromaticum* y *C. sinensis*.

**Determinación de la fase cristalina de NP de TiO<sub>2</sub> sintetizadas.** La composición de la fase y el tamaño cristalino de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> después del tratamiento térmico a 550 °C se analizaron mediante XRD como se muestra en la figura 26. Se observaron picos a  $2\theta$  iguales a 25.4, 37.1, 37.9, 38.3, 48.1, 54.01, 55.2, 62.8, 68.9, 70.4, 75.2 y 76.1 grados, respectivamente, que se pueden asignar a (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (107) y (215) planos, también respectivamente. Estos planos coincidían con los esperados para la fase cristalina anatasa de acuerdo con los archivos JCPDS #21-1272; los resultados se confirmaron mediante el programa X'Pert High Score Plus. La temperatura de calcinación a 550 °C garantizó la formación de la fase anatasa, evitando la generación de una mezcla de fases cristalinas rutilo-anatasa. En la literatura, se informa que la formación de la fase anatasa ocurre en el rango de temperatura de 350–700°C (Ver tabla 3). Los resultados de XRD obtenidos en este trabajo para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> calcinadas preparadas en presencia de extractos de *E. arvense* concuerdan con otros reportados previamente [194]. Además, el estudio Raman confirma que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas se encuentran en fase cristalina anatasa.

El tamaño de partícula promedio se determinó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 20) considerando la corrección de Langford y Wilson [195]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (20)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X ( $CuK\alpha=0.15406\text{nm}$ ),  $k$  permanece como una constante tomada como 0.9;  $\beta$  es el ancho de línea a la mitad

de la altura máxima FWHM del pico y  $\theta$  representa el ángulo de difracción. El tamaño de cristal medio calculado de las nanopartículas sintetizadas estaba en el rango de 20 a 25 nm [170]. Los datos adquiridos se compararon con la base de datos del archivo No. 89-4202 del Comité Conjunto sobre Normas de Difracción de Polvo. Además, el sistema cristalino del óxido de titanio es tetragonal siendo  $a = 3.6043$  y  $c = 11.1159$  [196].

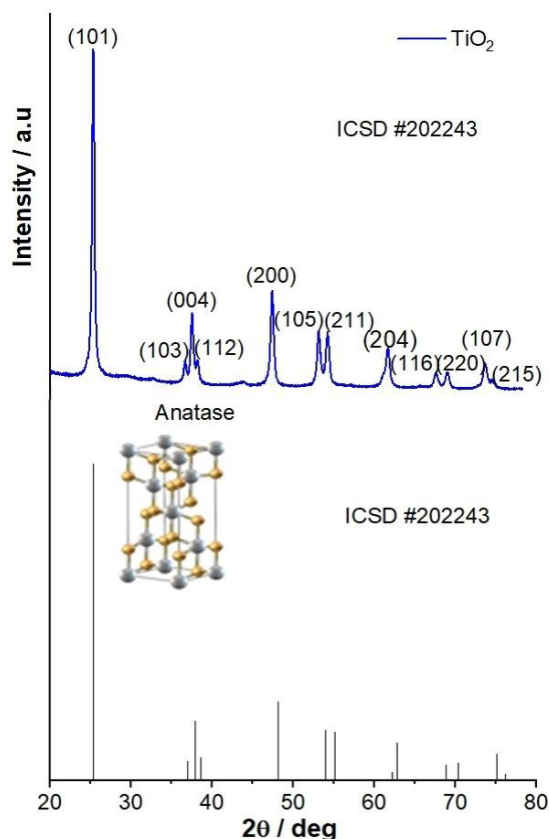


Figura 26. Difracción de Rayos X de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas en presencia del extracto de cola de caballo (*E. Arvense*). [202].

La figura 27 presenta un espectro Raman de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas en presencia de un extracto de *E. arvense* y calcinadas a 550 °C. Según la literatura, la fase anatasa de las NP de TiO<sub>2</sub> tiene seis modos activos Raman que corresponden a las bandas observadas a 140 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 193 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 393 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>); 514 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) y 637 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>). Estos modos activos están de acuerdo con otros análisis Raman reportados para la fase anatasa de las NP de TiO<sub>2</sub> [197-198].

Además, este resultado está de acuerdo con un trabajo reportado previamente [198], donde se usa extracto de hoja de *Cynodon dactylon* con rendimientos irregulares y nanopartículas en forma de tamaño similar, pero obtenidas a temperaturas de calcinación más altas.

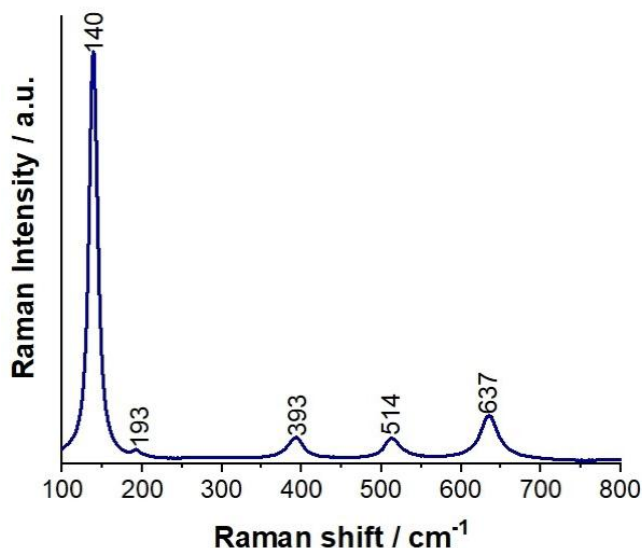


Figura 27. Espectro Raman de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en presencia de un extracto de *E. arvense* y calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . [202]

## 4.5 Análisis UV-Vis de $\text{TiO}_2$ por Síntesis Verde

Los espectros de reflectancia óptica difusa de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas en presencia de extractos de *E. arvense* se muestran en la figura 28. Se han informado energías de banda prohibida experimentales que varían de 3.1 a 3.4 eV para anatasa y *brookita*; pero no hay acuerdo sobre si la respuesta óptica es atribuible a transiciones directas o indirectas [199-201]. Se encontró que la energía de banda prohibida determinada para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas mediante este enfoque de síntesis verde era de 3.22 eV [202]. Este resultado está de acuerdo con los valores de *band gap* esperados para nanopartículas de pequeño

tamaño. El resultado de esta investigación es similar al obtenido por otros autores utilizando extractos de *Vitex negundo Linn* [124], Canela (*Cinnamon*) [129] y *Phyllanthus niruri* [119].

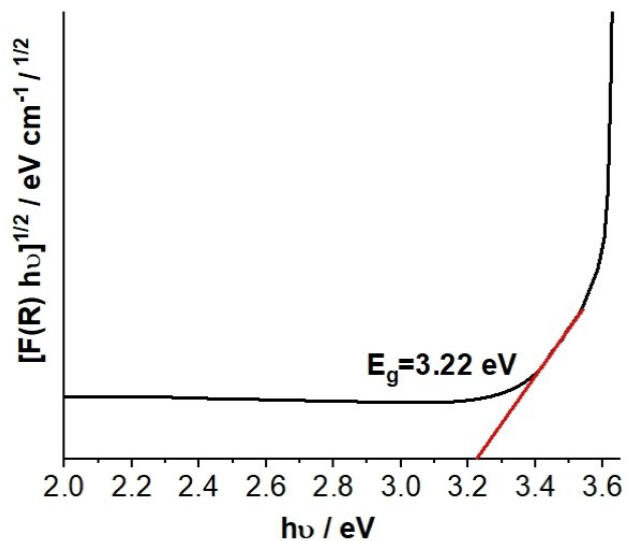


Figura 28. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas en presencia de extracto *E. arvense*. [202]





## Capítulo 5 Simulación por SCAPS de celdas fotovoltaicas

En este capítulo se presentan la simulación y obtención de celdas fotovoltaicas tomando como base los datos de la literatura y los materiales que conforman la celda fotovoltaica propuesta en la siguiente figura 29. Para el material intrínseco se utilizó sulfuro de Plomo (PbS), para la capa transportadora de electrones se utilizó óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y, finalmente, se utilizó el óxido de indio dopado con estaño (Indium Tin Oxide, ITO) como óxido conductor transparente. El transportador de electrones, el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) obtenido por síntesis verde, mostrado en el capítulo anterior, es fundamental en un parámetro de los semiconductores como lo es el ancho de banda o *gap* de energía [202]. El *gap* obtenido fue de 3.22 eV del cual existen, en la literatura, diversos anchos de banda para el óxido de titanio que varían desde 3.2 hasta 3.6 eV, dependiendo de la fase obtenida [124,129, 130, 199-201]. Cabe mencionar, que el valor de un parámetro en diseño y simulación es fundamental para el estudio de dispositivos semiconductores.

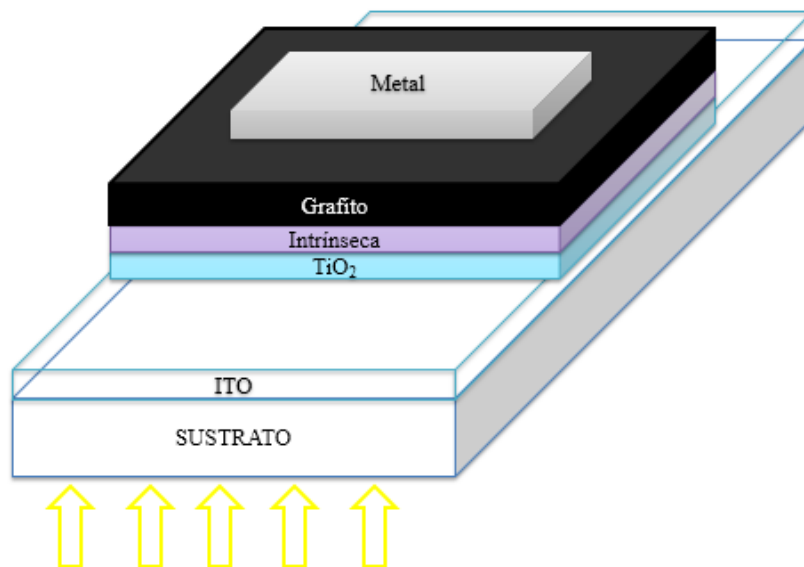


Figura 29. Diagrama de simulación SCAPS de una celda fotovoltaica simulada [102, 203-215].

En este capítulo se presentan la simulación de celdas fotovoltaicas tomando como base los datos de la literatura y los materiales que conforman la celda fotovoltaica propuesta bajo simulación mediante el programa SCAPS. Numerosos reportes en la literatura se basan en estudios de la capa absorbedora o intrínseca de las celdas fotovoltaicas [203-207]. La optimización de parámetros es fundamental para el estudio y simulación de celdas fotovoltaicas en general [208].

Durante el trabajo de doctorado se basó en la referencia obtención de celdas fotovoltaicas tomando como base los datos de la literatura, en especial a la celda de fotovoltaicas de configuración que contengan  $\text{TiO}_2$  y PbS con la finalidad de mejorar el espesor de la capa transportadora de electrones [102,209-210] con una variación de espesor 100 a 300nm, respectivamente. Las simulaciones de la capa de sulfuro de plomo PbS-TBAI se realizaron con una variación de espesor desde 100nm a 300. Se realizó la variación del parámetro de la densidad de defectos de  $10^{14}$  y de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente [102]. Del mismo modo se presentaron estudios de la eficiencia cuántica externa para cada celda fotovoltaica simulada.

La siguiente tabla 5 presentan las celdas fotovoltaicas simuladas y fabricadas que contienen óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), sulfuro de plomo (PbS) tipo *p*, y sulfuro de plomo de nanocristales (PbS-QDs). Diversos autores varían el espesor de la capa transportadora de electrones. Zhang *et al.*, propone un espesor fijo de 800nm [209]. De acuerdo con Pandey *et al.*, el espesor fijo para la capa transportadora de electrones posee es de 100nm, mientras que la capa de sulfuro de plomo PbS-TBAI es de aproximadamente de 300nm alcanzando una eficiencia de más de 13%. [210]

Tabla 5. Heteroestructuras de celdas fotovoltaicas que contiene sulfuro de plomo (PbS) y TiO<sub>2</sub> como capa transportadora de electrones.

Estructura	Voc	Jsc	FF (%)	η (%)	Ref
FTO/TiO <sub>2</sub> /PbS-TBAI/PbS-EDT(2021)	0.779 V	29.87 mA/cm <sup>2</sup>	70	13.59 %	[209]
FTO/ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT(2021)	0.635	24.46 mA/cm <sup>2</sup>	63.8	13.94 %	
Au/PEDOT:PSS/PbS/CdS/ZnO/TiO <sub>2</sub> /FTO/Vidrio - Fabricada	0.54 V	24.2 mA/cm <sup>2</sup>	38.2	5.04 %	[210]
PbS QDs/PbS QDs/PbS QDs/spiro-OMeTAD - Fabricada	0.70 V	9.65 mA/cm <sup>2</sup>	60	4.08 %	[203]
Au/PbS-EDT/PbS-QD-ink/SnO <sub>2</sub> /ITO - Fabricada	0.63 V	23.2 mA/cm <sup>2</sup>	48	7 %	[211]
TiO <sub>2</sub> -Au/PbS-QDs - Fabricada	0.394 V	27.2 mA/cm <sup>2</sup>	52	5.6 %	[212]
FTO/TiO <sub>2</sub> /CdS/Gel-electrolito-PbSQDs/Pt - Fabricada	0.446 V	9.95 mA/cm <sup>2</sup>	34.75	1.51 %	[213]
PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO <sub>2</sub> /ZnO/ITO - Simulada	0.77 V	27.85 mA/cm <sup>2</sup>	70.41	15.28 %	[204]
FTO/TiO <sub>2</sub> /PbS/Cu <sub>2</sub> S Fabricada	250 V	3.86 mA/cm <sup>2</sup>	59.72	0.71 %	[214]
Au/PbS-EDT/PbS-TBAI/MzO/ZnO/Vidrio Simulada	1.64 V	7.6 mA/cm <sup>2</sup>	97	4.56 %	[205]
FTO/TiO <sub>2</sub> /PbS	0.48 V	4.66 mA/cm <sup>2</sup>	38	0.83 %	[215]
n-ZnO/n-CdS/p-PbS/PbS-EDT	1.067 V	25.88 mA/cm <sup>2</sup>	81.33	22.46 %	[206]
p-PbS/n-ZnO/Ito	0.90 V	30.14 mA/cm <sup>2</sup>	82	18.5 %	[207]

## 5.1 Simulación y caracterización de celdas tipo P-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto de 10<sup>14</sup> para PbS

En esta sección se propone una variación en el espesor de la capa de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) desde un rango de 30 a 50 nm con una simulación cada 10 nm, respectivamente. La finalidad del espesor de la capa de óxido de titanio es evitar la resistividad que se genera en la capa de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) al aumentar en las películas su espesor. El ancho de banda prohibida encontrado por la síntesis de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) por cola de caballo fue de 3.22 eV (202). El parámetro del gap se empleó en las simulaciones de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1D.

Para el material intrínseco se utilizó sulfuro de Plomo (PbS) como nanocristales empleando como base etanoditiol (*ethanedithiol*, EDT) [102,206-207,209-210]. También, se propone una variación de la capa intrínseca de sulfuro de plomo (PbS), desde 100 a 300 nm con una variación de 50 nm entre cada celda fotovoltaica simulada. La siguiente figura 30 muestra la configuración de materiales que conforman la celda solar de tipo *p*-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO.

La tabla 5 muestra los parámetros de materiales que conforman la celda solar de tipo *p*-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO. Para la capa transportadora de electrones se utilizó óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) obtenido por síntesis verde utilizando de referencia el *gap* de energía de 3.22 eV de acuerdo a la tesis de doctorado presente [202]. Los valores son referenciados por la literatura pues las caracterizaciones ópticas y eléctricas establecen parámetros estándar tales como la densidad efectiva de estados de la banda de conducción y de la banda de valencia [216,217], movilidad de electrones y huecos [213], entre otras propiedades semiconductoras del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) utilizadas en la literatura [214-215]. De la misma forma, se utilizaron valores para el sulfuro de plomo dopado tipo *p* [206-207] como nanocristales usando como bases etanoditiol (EDT) y el óxido de indio dopado con estaño (Indium Tin Oxide, ITO) [209,210].

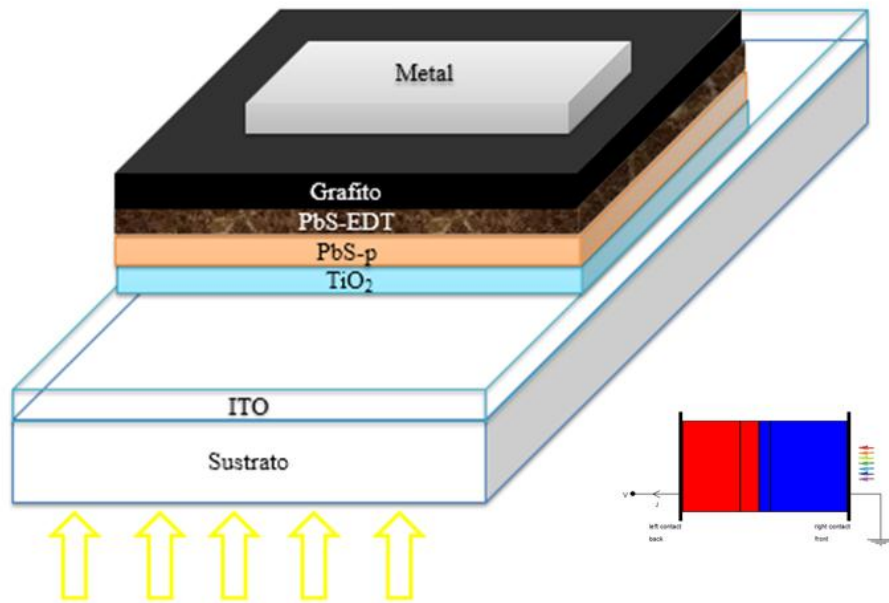


Figura 30. Diagrama de heteroestructura de celda fotovoltaica de  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  [206-207].

Tabla 6. Parámetros de configuración de una celda fotovoltaica  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$

Parámetros	Unidad	$p\text{-PbS}$	$\text{PbS-EDT}$	$\text{TiO}_2$	ITO
Espesor	nm	Variable	50	50	200
Banda Ancho Prohibida	eV	1.4	1.14	3.22	3.72
Afinidad Eléctrica	eV	4.35	3.9	3.9	4.5
Densidad efectiva de estados de la Banda de Conducción	$1/\text{cm}^3$	$2 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{17}$	$4 \times 10^{19}$
Densidad efectiva de estados de la Banda de Valencia	$1/\text{cm}^3$	$2 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{19}$	$6 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{18}$
Velocidad térmica del electrón	cm/S	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$

Velocidad térmica del hueco	cm/S	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Movilidad de electrones	$\text{cm}^2/\text{VS}$	50	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^2$	30
Movilidad de huecos	$\text{cm}^2/\text{VS}$	20	$2 \times 10^{-2}$	25	5
Densidad de donadores	$1/\text{cm}^3$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{22}$
Densidad de aceptores	$1/\text{cm}^3$	$5 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^1$
Densidad de defectos	$1/\text{cm}^3$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	-	-

La siguiente tabla 7 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2/\text{ITO}$  con espesor de  $\text{TiO}_2$  de 30nm con densidades de defecto de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 6.

*Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2/\text{ITO}$  con densidades de defecto de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de  $\text{TiO}_2$  de 30nm*

$p\text{-PbS}$		Voc		Jsc	FF	$\eta$	
100	nm	0.926	V	8.99	$\text{mA}/\text{cm}^2$	71.82	5.98 %
150	nm	0.939	V	11.66	$\text{mA}/\text{cm}^2$	68.98	7.56 %
200	nm	0.946	V	13.40	$\text{mA}/\text{cm}^2$	67.64	8.58 %
250	nm	0.953	V	14.49	$\text{mA}/\text{cm}^2$	67.35	9.30 %
300	nm	0.950	V	15.25	$\text{mA}/\text{cm}^2$	68.09	9.86 %

La figura 31a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica de tipo  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2/\text{ITO}$  con una densidad de defectos de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para los

materiales de sulfuro de plomo. La variación del espesor de película del sulfuro de plomo dopado tipo  $p$  está en un rango de 100 a 300 nm siendo el estudio de celdas fotovoltaicas simuladas en rangos de 50 nanómetros. La figura 31b muestra la eficiencia cuántica externa QE es menor del 50% en todas las celdas fotovoltaicas simuladas.

La figura 31c muestra una baja variación del voltaje de circuito abierto del cual se relaciona con la resistencia en paralelo mayores de  $1k\Omega$  por cada celda simulada. En cuanto a la densidad de corriente de las celdas estudiadas se muestra la figura 31d que evidencia un aumento en las densidades de corriente debido a varios factores, principalmente, al incremento de espesores de las capas de  $p$ -PbS que da como principal factor mayores difusiones de los portadores.

La figura 31e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas a mayor espesor de la capa de sulfuro de plomo dopado tipo  $p$ . El factor de llenado es un indicativo de la calidad de la celda fotovoltaica que se estudia, sin embargo, el descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. Las resistencias en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentran en un rango de  $100\ \Omega$ . La figura 31f muestra las eficiencias de las celdas simuladas varían entre 6% y el 11%.

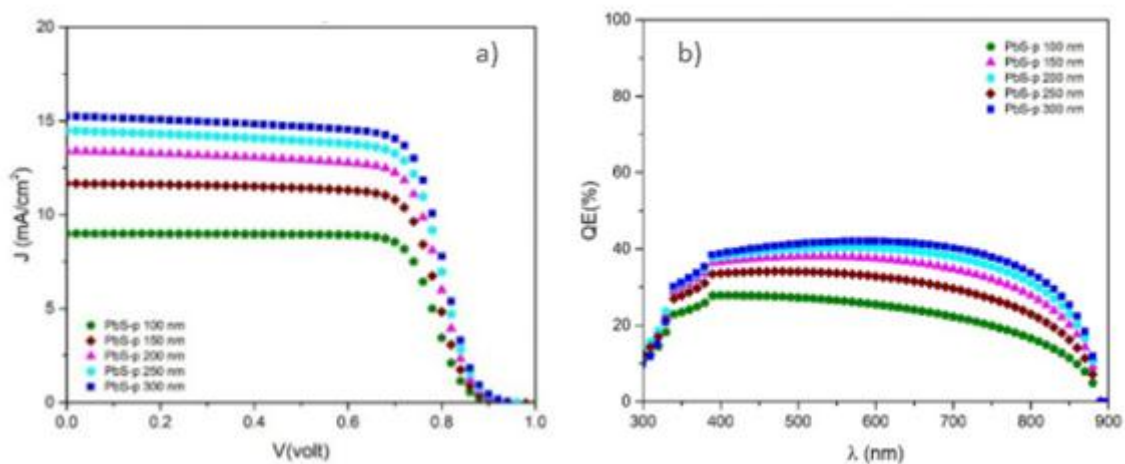


Figura 31. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p$ -PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa.



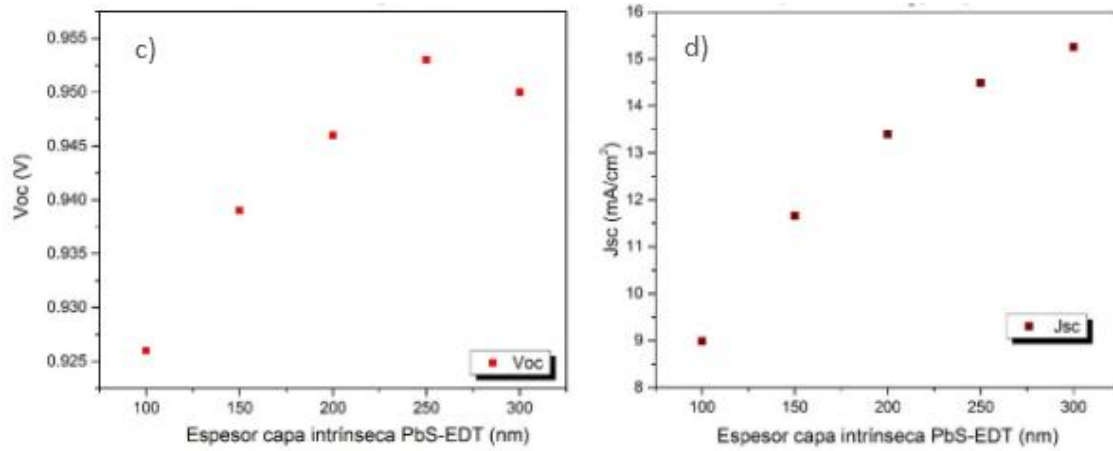


Figura 32. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $TiO_2$  de 30nm. c) Voc y b) Jsc.

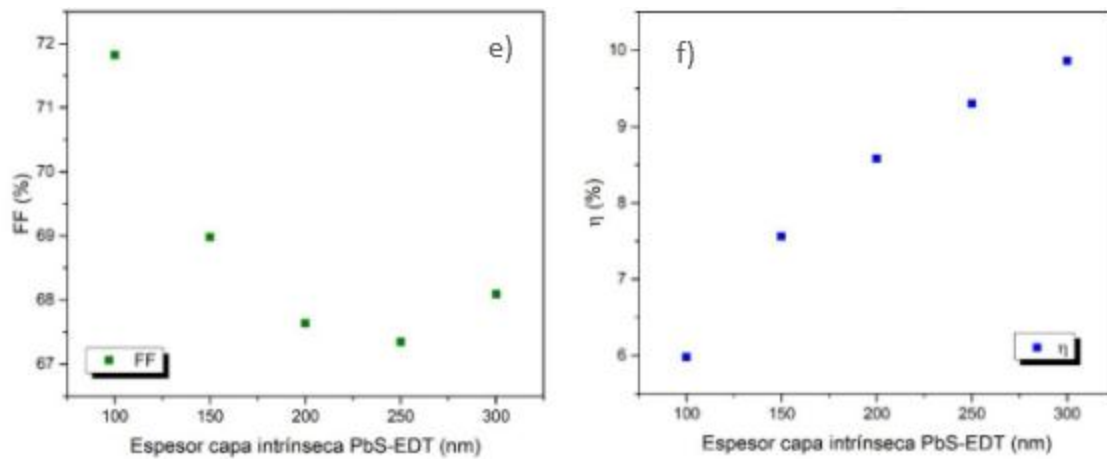


Figura 33. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/ TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $TiO_2$  de 30nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia

La siguiente tabla 8 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 6.

Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm

p-PbS		Voc		Jsc		FF	η	
100	nm	0.918	V	8.98	mA/cm <sup>2</sup>	82.28	6.79	%
150	nm	0.931	V	11.66	mA/cm <sup>2</sup>	79.22	8.60	%
200	nm	0.939	V	13.45	mA/cm <sup>2</sup>	77.26	9.76	%
250	nm	0.946	V	14.56	mA/cm <sup>2</sup>	76.91	10.59	%
300	nm	0.951	V	15.31	mA/cm <sup>2</sup>	77.02	11.22	%

La figura 32a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica de tipo p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO con una densidad de defectos de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para los materiales de sulfuro de plomo. La variación del espesor de película del sulfuro de plomo dopado tipo p está en un rango de 100 a 300 nm siendo el estudio de celdas fotovoltaicas simuladas en rangos de 50 nanómetros. La figura 32b muestra la eficiencia cuántica externa QE es menor del 50% en todas las celdas fotovoltaicas simuladas.

La figura 32c muestra una baja variación del voltaje de circuito abierto del cual se relaciona con la resistencia en paralelo mayores de 1kΩ por cada celda simulada. En cuanto a la densidad de corriente de las celdas estudiadas se muestra la figura 30d que evidencia un aumento en las densidades de corriente debido a varios

factores, principalmente, al incremento de espesores de las capas de  $p$ -PbS que da como principal factor mayores difusiones de los portadores.

La figura 32e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas a mayor espesor de la capa de sulfuro de plomo dopado tipo  $p$ . El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. Las resistencias en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentran en un rango de  $100 \Omega$ . La figura 32f muestra las eficiencias de las celdas simuladas varían entre 6% y el 11%. El aumento en el espesor de la capa de  $\text{TiO}_2$  permite un incremento en los parámetros fotovoltaicos de las celdas fotovoltaicas simuladas.

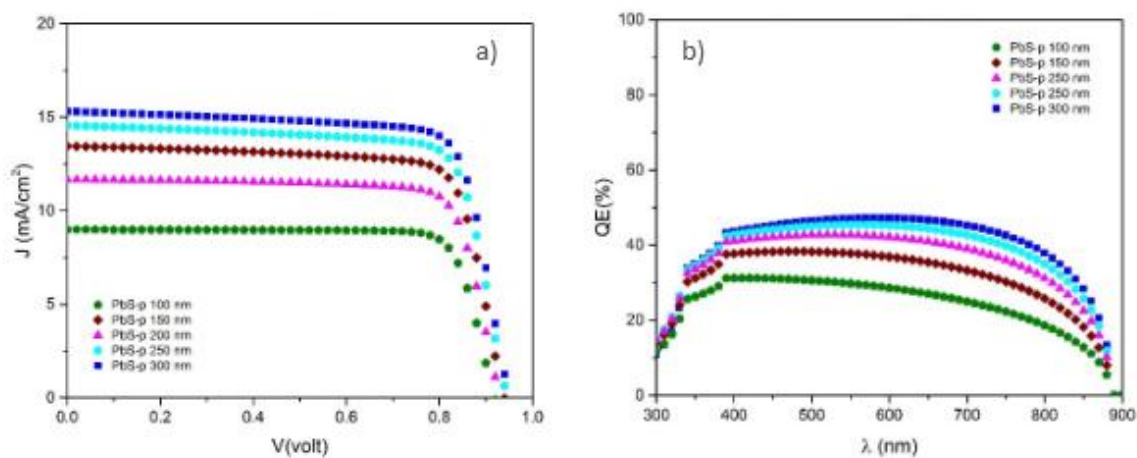


Figura 34. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p$ -PbS/PbS-EDT/ $\text{TiO}_2$ /ITO con espesor de  $\text{TiO}_2$  de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa

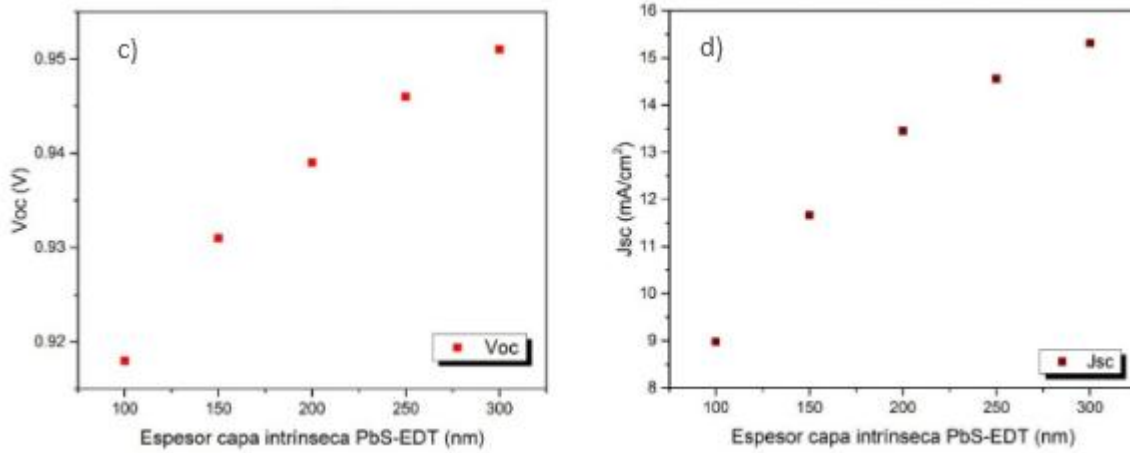


Figura 35. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $TiO_2$  de 40nm. c) Voc y d) densidad de corriente

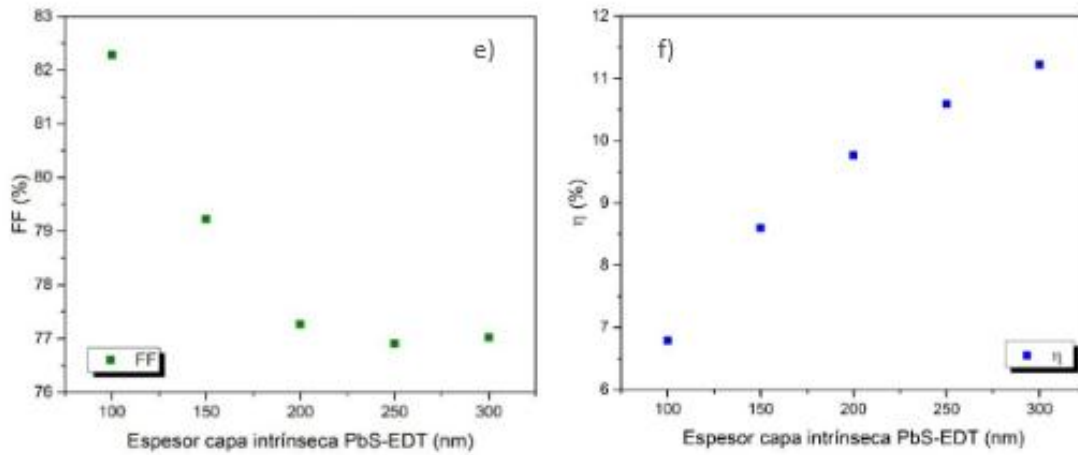


Figura 36. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $TiO_2$  de 40nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia

La siguiente tabla 9 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $\text{TiO}_2$  de 50nm con densidades de defecto de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 6.

Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con densidades de defecto de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de  $\text{TiO}_2$  de 50nm

$p\text{-PbS}$		Voc		Jsc		FF	$\eta$	
100	nm	0.918	V	8.978	mA/cm <sup>2</sup>	82.27	6.78	%
150	nm	0.930	V	11.65	mA/cm <sup>2</sup>	79.21	8.59	%
200	nm	0.939	V	13.44	mA/cm <sup>2</sup>	77.25	9.75	%
250	nm	0.948	V	15.89	mA/cm <sup>2</sup>	76.82	11.58	%
300	nm	0.953	V	16.72	mA/cm <sup>2</sup>	76.95	12.27	%

La figura 33a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica de tipo  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con una densidad de defectos de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para los materiales de sulfuro de plomo. La variación del espesor de película del sulfuro de plomo dopado tipo  $p$  está en un rango de 100 a 300 nm siendo el estudio de celdas fotovoltaicas simuladas en rangos de 50 nanómetros. La figura 33b muestra la eficiencia cuántica externa QE cercana al 50% en celdas fotovoltaicas simuladas con espesores de 250 a 300 nm de sulfuro de plomo, respectivamente.

La figura 33c muestra una baja variación del voltaje de circuito abierto del cual se relaciona con la resistencia en paralelo mayores de 1k $\Omega$  por cada celda simulada. En cuanto a la densidad de corriente de las celdas estudiadas se muestra la figura 30d que evidencia un aumento en las densidades de corriente debido a varios factores, principalmente, al incremento de espesores de las capas de  $p\text{-PbS}$  que da como principal factor mayores difusiones de los portadores.

La figura 33e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas a mayor espesor de la capa de sulfuro de plomo dopado tipo  $p$ . El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. Las resistencias en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentran en un rango de  $100 \Omega$ . La figura 33f muestra las eficiencias de las celdas simuladas varían entre 6% y más del 12%. El aumento en el espesor de la capa de  $TiO_2$  permite un incremento en los parámetros fotovoltaicos de las celdas fotovoltaicas simuladas.

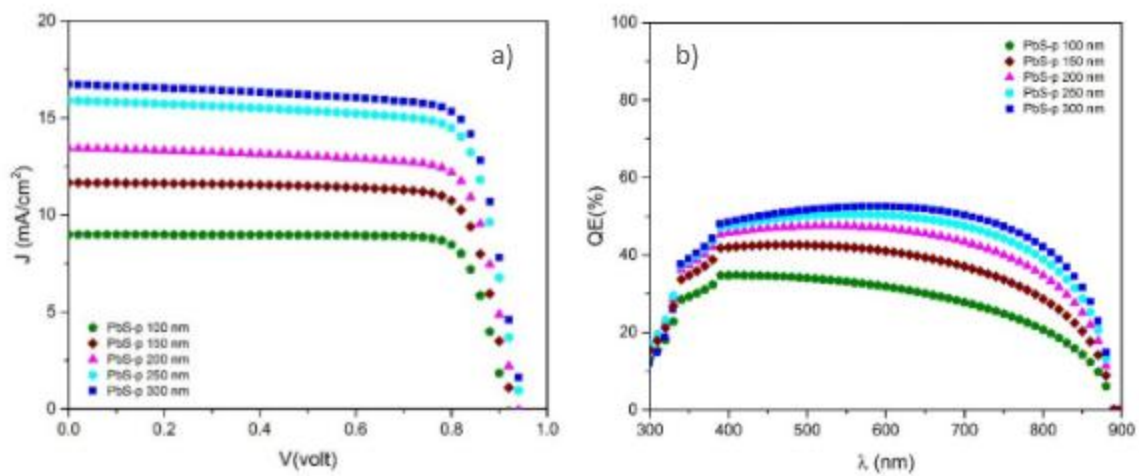


Figura 37. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $TiO_2$  de 50 nm. a) Curva  $J\text{-}V$  y b) Eficiencia cuántica externa

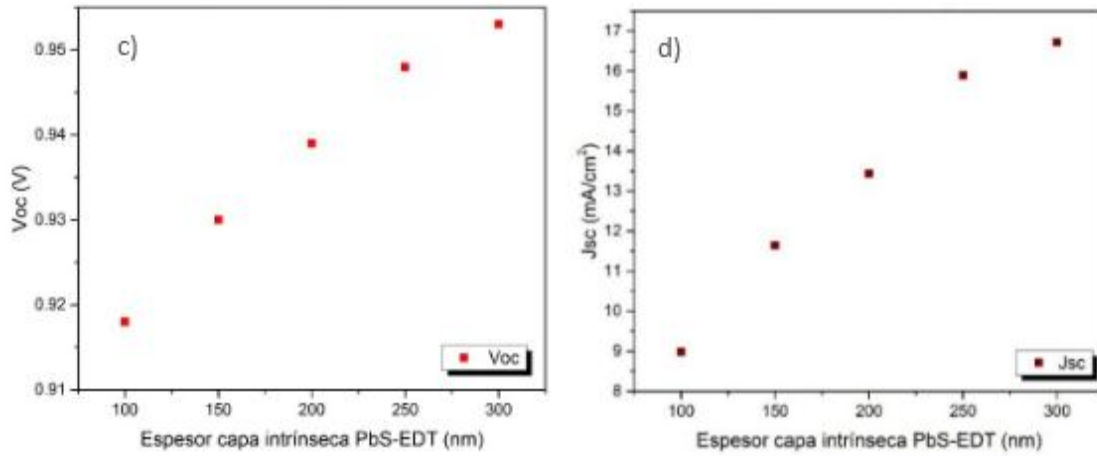


Figura 38. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $TiO_2$  de 50nm. c) Voc y d) densidad de corriente

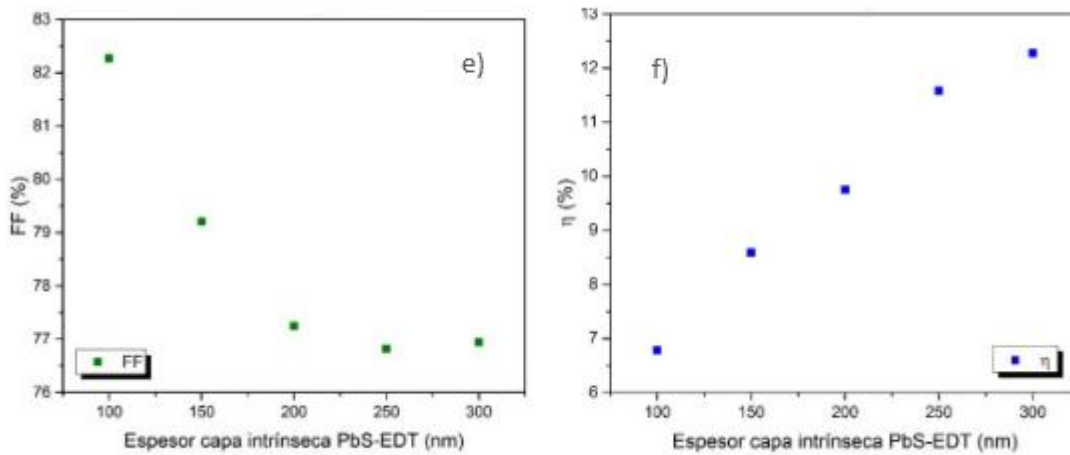


Figura 39. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura  $p\text{-PbS/PbS-EDT/TiO}_2\text{/ITO}$  con espesor de  $TiO_2$  de 50nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia

## 5.2 Simulación y caracterización de celdas de PbS-EDT/ PbS-TBAI/ TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> para PbS

La siguiente figura 34 muestra una configuración de celda fotovoltaica de tipo *nip* PbS-EDT/ PbS-TBAI/ TiO<sub>2</sub> para los materiales que conforman las celdas fotovoltaicas son extraídos de la literatura bajo simulación por el programa SCAPS. La optimización de parámetros es fundamental para el estudio y simulación de celdas fotovoltaicas en general [209, 210]. Para el material intrínseco se utilizó sulfuro de Plomo (PbS) como nanocristales usando como base etanoditiol (EDT). Se propone, de la literatura, un material de sulfuro de plomo usando como base *yoduro de tetrabutyl amonio* (tetrabutyl ammonium iodide, TBAI) con una densidad de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> [102, 204,209,210].

Se propone una variación en el espesor de la capa de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) desde un rango de 30 a 50 nm con una simulación cada 10 nm, respectivamente. La finalidad del espesor de la capa de óxido de titanio es evitar la resistividad que se genera en la capa de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) al aumentar en las películas su espesor. El ancho de banda prohibida encontrado por la síntesis de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) por cola de caballo fue de 3.22 Ev (202). El parámetro del gap se empleó en las simulaciones de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1D.

La tabla 10 muestra los parámetros de materiales que conforman la celda solar de tipo PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. Para la capa transportadora de electrones se utilizó óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) obtenido por síntesis verde. Los valores son referenciados por la literatura pues las caracterizaciones ópticas y eléctricas establecen parámetros estándar tales como la densidad efectiva de estados de la banda de conducción, la densidad efectiva de estados de la banda de valencia,



movilidad de electrones y huecos, entre otras propiedades semiconductoras del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) utilizadas en la literatura [214-217].

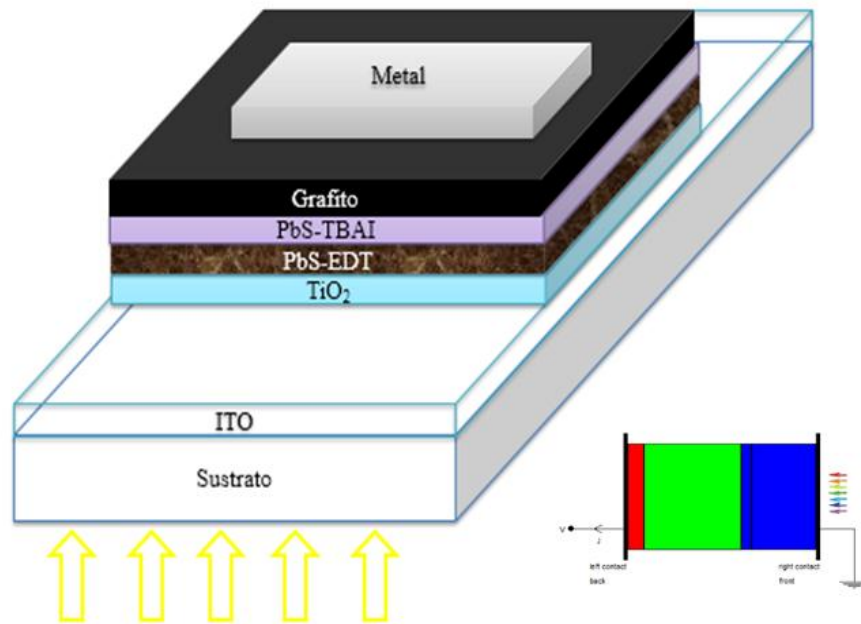


Figura 40. Simulación por SCAPS de una celda fotovoltaica tipo nip de p-PbS/PbS-EDT/ $\text{TiO}_2$ /ITO [204,209-210]

Tabla 10. Parámetro en configuración de celda fotovoltaica PbS-EDT/PbS-TBAI/ $\text{TiO}_2$ /ITO

Parámetro	Unidad	PbS-EDT	PbS-TBAI	$\text{TiO}_2$	ITO
Espesor	nm	50	Variable	50	200
Banda Ancho Prohibida	eV	1.14	1.14	3.22	3.72
Afinidad Eléctrica	eV	3.9	4	4	4.5
Densidad efectiva de estados de la Banda de Conducción	$1/\text{cm}^3$	$1 \times 10^{19}$	$1 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{17}$	$4 \times 10^{19}$

Densidad efectiva de estados de la Banda de Valencia	1/cm <sup>3</sup>	1x10 <sup>19</sup>	1x10 <sup>19</sup>	6x10 <sup>17</sup>	1x10 <sup>18</sup>
Velocidad térmica del electrón	cm/S	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>
Velocidad térmica del hueco	cm/S	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>
Movilidad de electrones	cm <sup>2</sup> /VS	2x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-2</sup>	1x10 <sup>2</sup>	30
Movilidad de huecos	cm <sup>2</sup> /VS	2x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-2</sup>	25	5
Densidad de donadores	1/cm <sup>3</sup>	1x10 <sup>14</sup>	1x10 <sup>22</sup>	1x10 <sup>17</sup>	1x10 <sup>22</sup>
Densidad de aceptores	1/cm <sup>3</sup>	1x10 <sup>16</sup>	1x10 <sup>22</sup>	1x10 <sup>1</sup>	1x10 <sup>1</sup>
Densidad de defectos	1/cm <sup>3</sup>	1x10 <sup>15</sup>	1x10 <sup>15</sup>	-	-

La siguiente tabla 11 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 10.

Tabla 11. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm.

PbS-TBAI		Voc		Jsc		FF	η	
100	nm	0.782	V	21.43	mA/cm <sup>2</sup>	49.24	8.26	%
150	nm	0.777	V	25.57	mA/cm <sup>2</sup>	43.26	8.60	%
200	nm	0.772	V	27.91	mA/cm <sup>2</sup>	39.30	8.47	%

250	nm	0.766	V	29.03	mA/cm <sup>2</sup>	36.53	8.13	%
300	nm	0.760	V	29.34	mA/cm <sup>2</sup>	34.47	7.69	%

La figura 35a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. El TiO<sub>2</sub> tiene un espesor de 30 nm de espesor, mientras que la capa de PbS-TBAI tiene un rango de espesores de 100nm a 300nm en cada 50nm, respectivamente. Los materiales. PbS-EDT y PbS-TBAI tienen una densidad de defectos de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. La figura 35b muestra una eficiencia cuántica externa QE de las celdas fotovoltaicas simuladas cerca del 60% al 80% para espesores de 150 a 300nm.

La figura 35c el gráfico de voltaje de circuito abierto el cual se muestra un rango de 782mV a 760mV. Se muestra una disminución del voltaje a circuito abierto debido a la disminución de la resistencia en paralelo de 80Ω y 400Ω por cada celda simulada. Las densidades de corriente de las celdas simuladas se muestran en la figura 33d que evidencia un aumento en los valores de las densidades de corriente desde 21 mA/cm<sup>2</sup> hasta 29 mA/cm<sup>2</sup> debido a varios factores, principalmente, al incremento de espesores de la capa PbS-TBAI que da como principal factor mayor difusión de los portadores.

La figura 35e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas. El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. La resistencia en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentra en valores menores de 20 Ω. La figura 35f muestra las eficiencias de las celdas simuladas que varían entre 8% y casi al 9%. Las bajas eficiencias se deben a la densidad de defectos que aumenta la probabilidad de recombinación de los portadores en una celda fotovoltaica

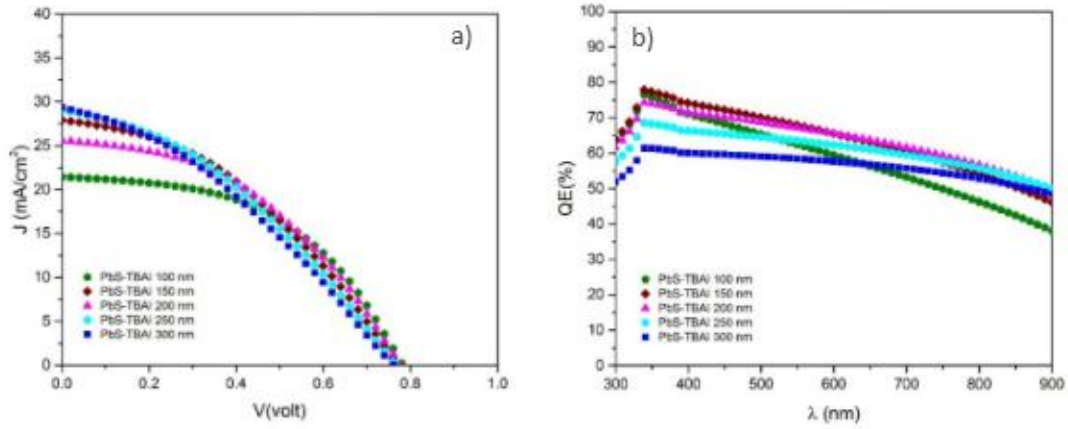


Figura 41. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa

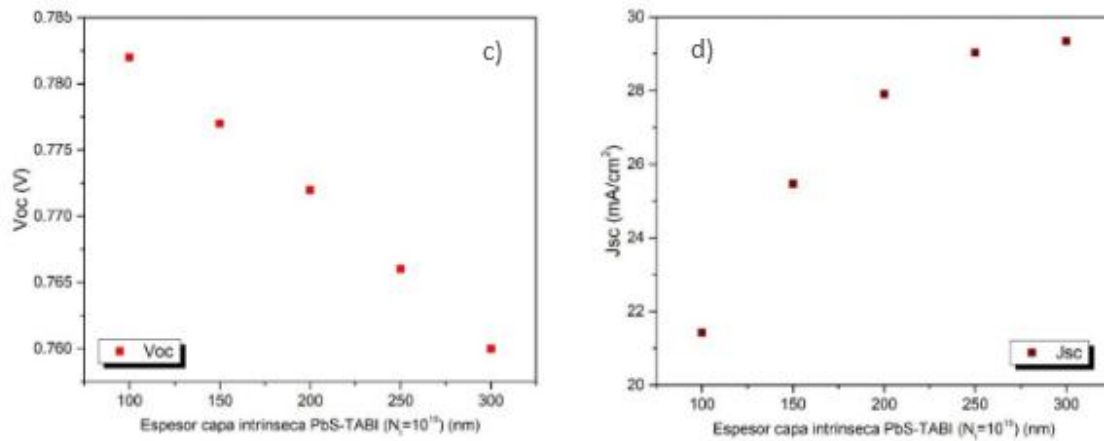


Figura 42. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. c) Voc y d) densidad de corriente

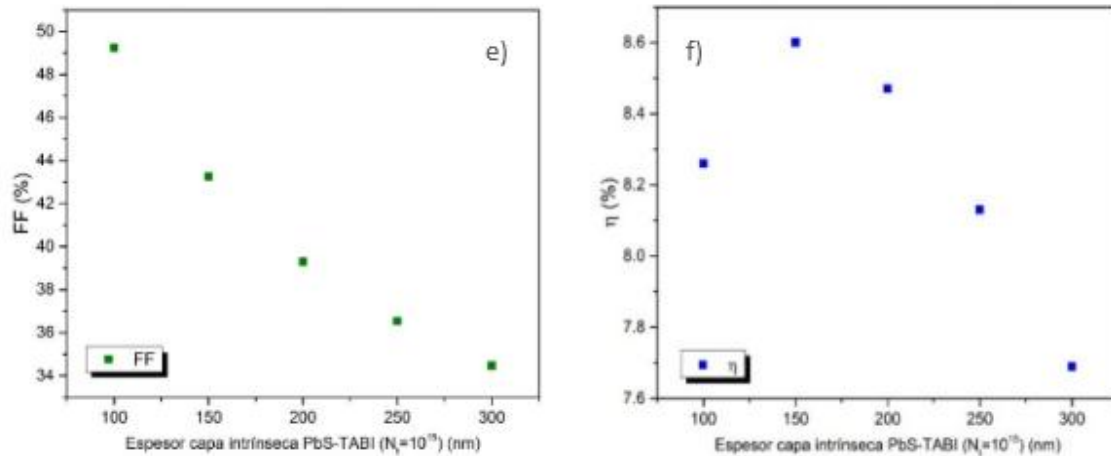


Figura 43. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia

La siguiente tabla 12 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 10.

Tabla 12. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm.

PbS-TBAI	Voc	Jsc	FF	η
100 nm	0.771 V	21.50 mA/cm <sup>2</sup>	53.56	8.88 %
150 nm	0.764 V	25.71 mA/cm <sup>2</sup>	48.05	9.45 %
200 nm	0.758 V	28.15 mA/cm <sup>2</sup>	43.97	9.39 %
250 nm	0.752 V	29.39 mA/cm <sup>2</sup>	40.88	9.04 %
300 nm	0.745 V	29.82 mA/cm <sup>2</sup>	38.42	8.55 %

La figura 36a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. El TiO<sub>2</sub> tiene un espesor de 40 nm de espesor, mientras que la capa de PbS-TBAI tiene un rango de espesores de 100nm a 300nm en cada 50nm, respectivamente. Los materiales. PbS-EDT y PbS-TBAI tienen una densidad de defectos de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . La figura 36b muestra una eficiencia cuántica externa QE de las celdas fotovoltaicas simuladas cerca del 60% al 80% para espesores de 150 a 300nm siendo mayor del 80% para el espeso de la capa de PbS-TBAI

La figura 36c el grafico de voltaje de circuito abierto el cual son mayores a 700mV. Se muestra una disminución del voltaje a circuito abierto debido a la disminución de la resistencia en paralelo de  $80\Omega$  y  $400\Omega$  por cada celda simulada. Las densidades de corriente de las celdas simuladas se muestran en la figura 36d que evidencia un aumento en los valores de las densidades de corriente desde  $21 \text{ mA/cm}^2$  hasta  $29 \text{ mA/cm}^2$ . El incremento de espesores de la capa PbS-TBAI que da como principal factor mayor difusión de los portadores.

La figura 36e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas. El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. La resistencia en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentra en valores menores de  $20 \Omega$ . La figura 36f muestra las eficiencias de las celdas simuladas que varían entre 8% y casi al 9%. Las bajas eficiencias se deben a la densidad de defectos que aumenta la probabilidad de recombinación de los portadores en una celda fotovoltaica y al aumento del espesor de la capa de PbS-TBAI.

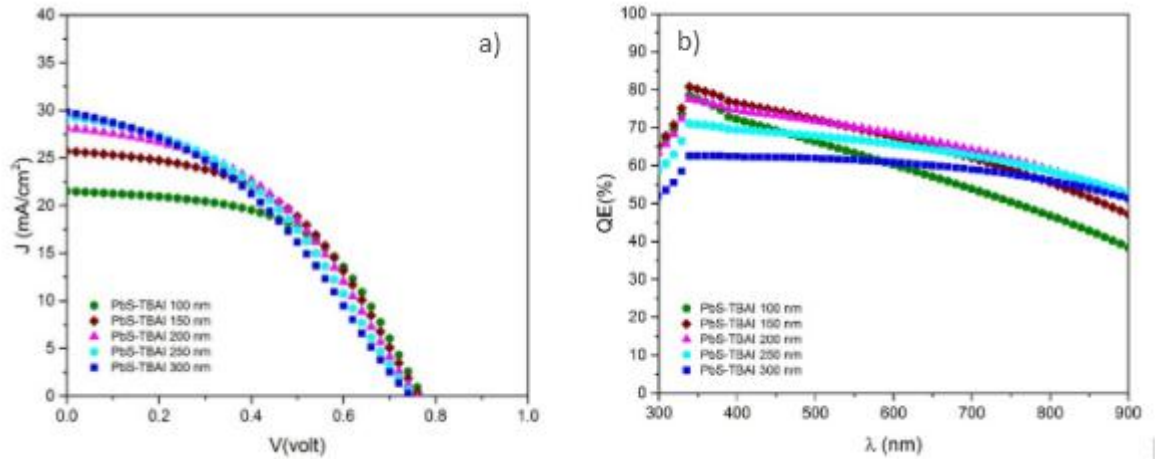


Figura 44. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa

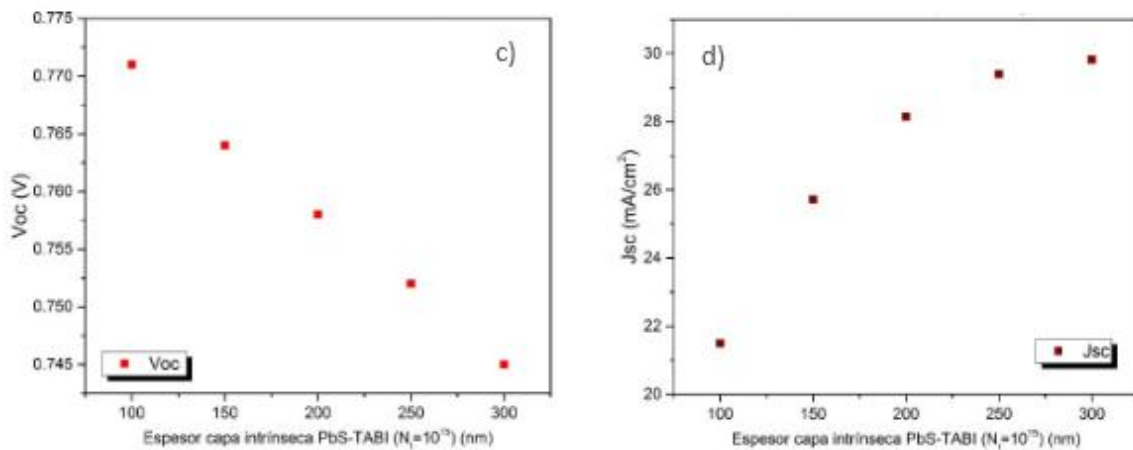


Figura 45. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. c) Voc y d) densidad de corriente

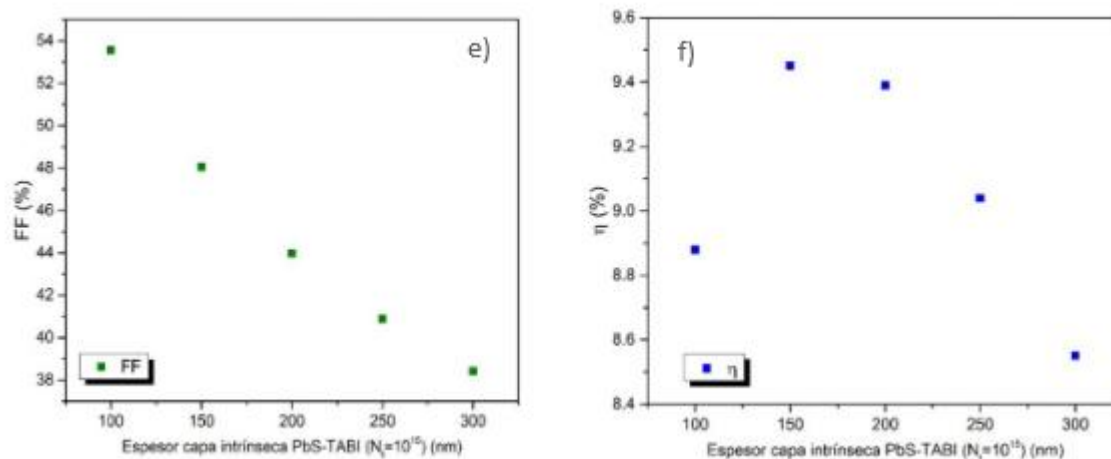


Figura 46. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia

La siguiente tabla 13 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 10.

Tabla 13. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm.

PbS-TBAI	Voc	Jsc	FF	η
100 nm	0.770 V	21.60 mA/cm <sup>2</sup>	55.37	9.22 %
150 nm	0.761 V	25.86 mA/cm <sup>2</sup>	50.71	9.98 %
200 nm	0.752 V	28.41 mA/cm <sup>2</sup>	46.70	9.98 %
250 nm	0.743 V	29.76 mA/cm <sup>2</sup>	43.33	9.59 %
300 nm	0.735 V	30.31 mA/cm <sup>2</sup>	40.41	9.01 %



La figura 37a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. El TiO<sub>2</sub> tiene un espesor de 50 nm de espesor, mientras que la capa de PbS-TBAI tiene un rango de espesores de 100nm a 300nm en cada 50nm, respectivamente. Los materiales. PbS-EDT y PbS-TBAI tienen una densidad de defectos de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. La figura 37b muestra una eficiencia cuántica externa QE de las celdas fotovoltaicas simuladas cerca del 60% al 80% para espesores de 150 a 300nm siendo mayores del 80% para espesores de 150 a 250nm de la capa de PbS-TBAI

La figura 37c el grafico de voltaje de circuito abierto el cual son mayores a 700mV. Se muestra una disminución del voltaje a circuito abierto debido a la disminución de la resistencia en paralelo de 80Ω y 400Ω por cada celda simulada. Las densidades de corriente de las celdas simuladas se muestran en la figura 37d que evidencia un aumento en los valores de las densidades de corriente desde 21 mA/cm<sup>2</sup> hasta 30 mA/cm<sup>2</sup> para el espesor de la capa de PbS-TBAI.

La figura 37e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas. El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. La resistencia en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentra en valores menores de 20 Ω. La figura 37f muestra las eficiencias de las celdas simuladas que varían entre 8% y 9%. Las bajas eficiencias se deben a la densidad de defectos que aumenta la probabilidad de recombinación de los portadores en una celda fotovoltaica y al aumento del espesor de la capa de PbS-TBAI.

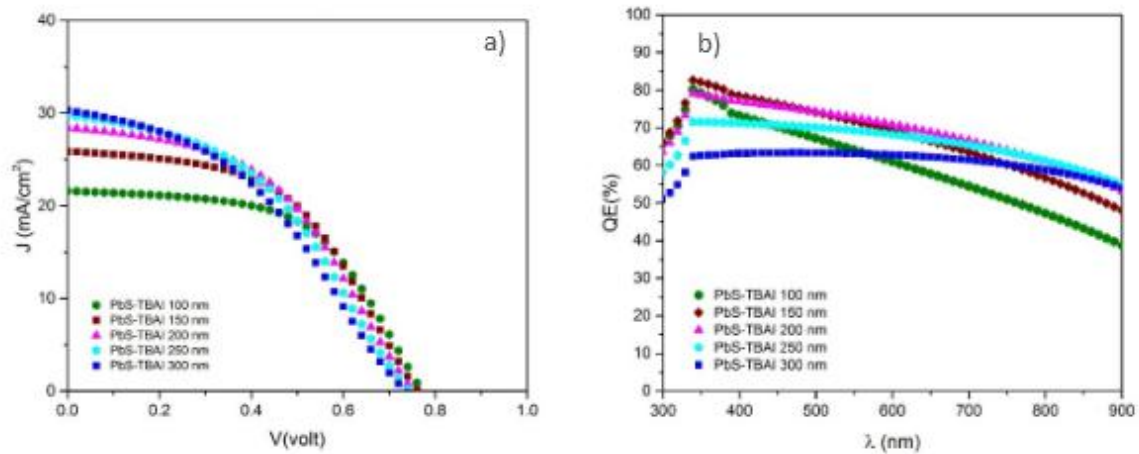


Figura 47. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa

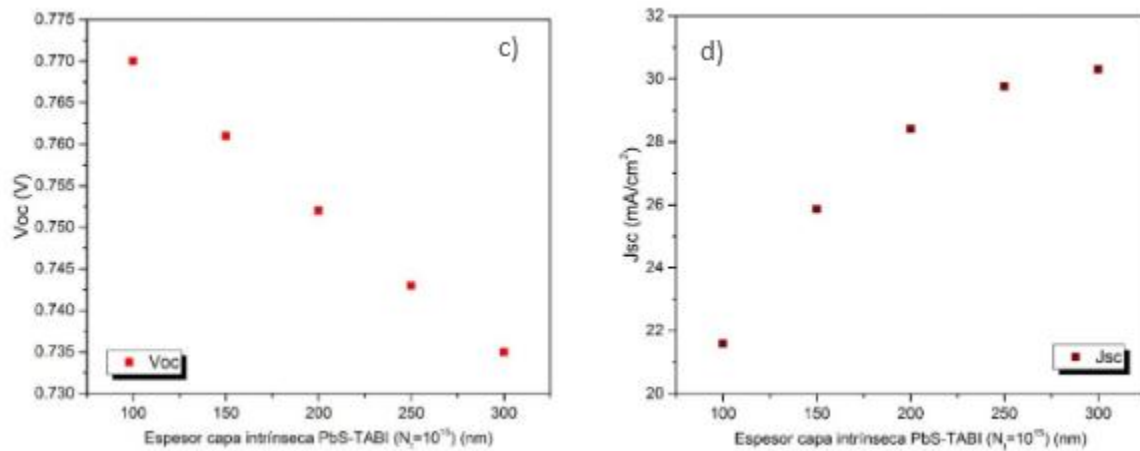


Figura 48. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. c) Voc y d) densidad de corriente.

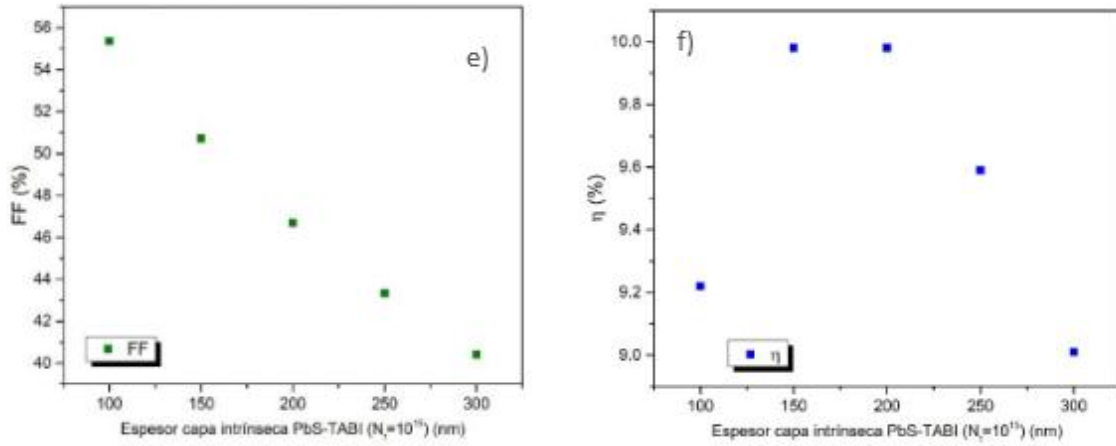


Figura 49. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.

### 5.3 Simulación y caracterización de celdas PbS-EDT/ PbS-TBAI/ TiO<sub>2</sub> / ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> para PbS

La siguiente figura 38 muestra una configuración de celda fotovoltaica de tipo *nip* PbS-EDT/ PbS-TBAI/ TiO<sub>2</sub> para los materiales que conforman las celdas fotovoltaicas son extraídos de la literatura bajo simulación por el programa SCAPS. La optimización de parámetros es fundamental para el estudio y simulación de celdas fotovoltaicas en general [209, 210]. Para el material intrínseco se utilizó sulfuro de Plomo (PbS) como nanocristales usando como base etanoditiol (EDT). Se propone, de la literatura, un material de sulfuro de plomo usando como base *yoduro de tetrabutyl amonio* (tetrabutyl ammonium iodide, TBAI) con una densidad de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> [204,209,210].

Se propone una variación en el espesor de la capa de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) desde un rango de 30 a 50 nm con una simulación cada 10 nm, respectivamente. La finalidad del espesor de la capa de óxido de titanio es evitar la resistividad que se genera en la capa de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) al aumentar en las películas su espesor. El ancho de banda prohibida encontrado por la síntesis de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) por cola de caballo fue de 3.22 Ev (202). El parámetro del gap se empleó en las simulaciones de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1D.

La tabla 14 muestra los parámetros de materiales que conforman la celda solar de tipo PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. Para la capa transportadora de electrones se utilizó óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) obtenido por síntesis verde. Los valores son referenciados por la literatura pues las caracterizaciones ópticas y eléctricas establecen parámetros estándar tales como la densidad efectiva de estados de la banda de conducción, la densidad efectiva de estados de la banda de valencia, movilidad de electrones y huecos, entre otras propiedades semiconductoras del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) utilizadas en la literatura [214-217].

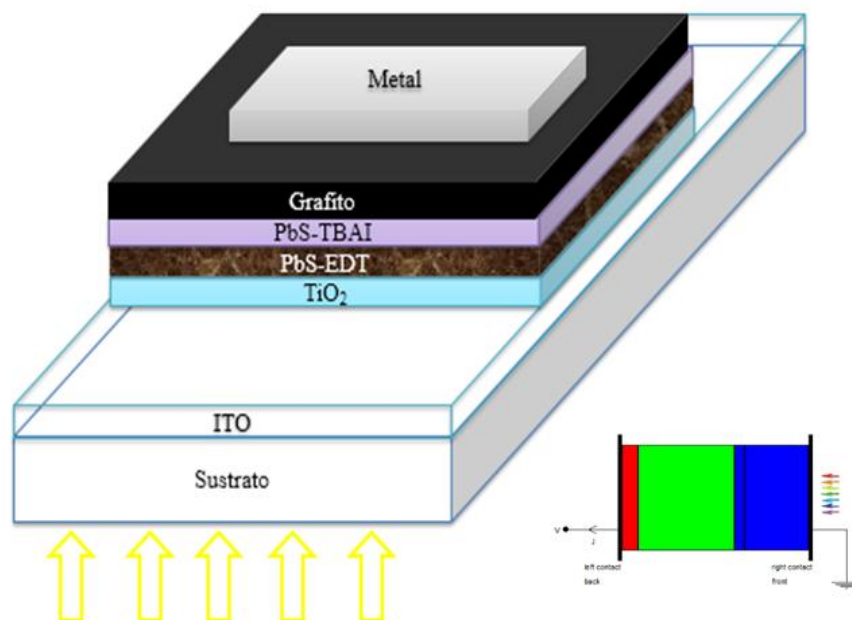


Figura 50. Diagrama de una celda fotovoltaica simulada de tipo n-i-p-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO [204,209-210]

Tabla 14. Parámetro en configuración de celda fotovoltaica PbS-EDT/PbS-TBAI/ TiO<sub>2</sub>/ITO

Parámetro	Unidad	PbS-EDT	PbS-TBAI	TiO <sub>2</sub>	ITO
Espesor	nm	50	Variable	50	200
Banda Ancho Prohibida	eV	1.14	1.14	3.22	3.72
Afinidad Eléctrica	eV	3.9	4	4	4.5
Densidad efectiva de estados de la Banda de Conducción	1/cm <sup>3</sup>	1x10 <sup>19</sup>	1x10 <sup>18</sup>	2x10 <sup>17</sup>	4x10 <sup>19</sup>
Densidad efectiva de estados de la Banda de Valencia	1/cm <sup>3</sup>	1x10 <sup>19</sup>	1x10 <sup>19</sup>	6x10 <sup>17</sup>	1x10 <sup>18</sup>

Velocidad térmica del electrón	cm/S	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Velocidad térmica del hueco	cm/S	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Movilidad de electrones	$\text{cm}^2/\text{VS}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^2$	30
Movilidad de huecos	$\text{cm}^2/\text{VS}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-2}$	25	5
Densidad de donadores	$1/\text{cm}^3$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{22}$	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{22}$
Densidad de aceptores	$1/\text{cm}^3$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{22}$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^1$
Densidad de defectos	$1/\text{cm}^3$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	-	-

La siguiente tabla 15 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm con densidades de defecto de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 14.

Tabla 15. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm.

PbS-TBAI		Voc		Jsc		FF	$\eta$	
100	nm	0.835	V	24.75	$\text{mA}/\text{cm}^2$	65.00	13.44	%
150	nm	0.834	V	28.75	$\text{mA}/\text{cm}^2$	61.82	14.84	%
200	nm	0.833	V	31.66	$\text{mA}/\text{cm}^2$	58.45	15.42	%
250	nm	0.831	V	33.68	$\text{mA}/\text{cm}^2$	55.43	15.53	%
300	nm	0.829	V	35.10	$\text{mA}/\text{cm}^2$	52.78	15.37	%

La figura 39a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. El TiO<sub>2</sub> tiene un espesor de 30 nm de espesor, mientras que la capa de PbS-TBAI tiene un rango de espesores de 100nm a 300nm en cada 50nm, respectivamente. Los materiales. PbS-EDT y PbS-TBAI tienen una densidad de defectos de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>. La figura 39b muestra una eficiencia cuántica externa QE de las celdas fotovoltaicas simuladas mayores al 80% para espesores de 150 a 300nm siendo mayor del 90% para los espesores de la capa de PbS-TBAI desde 250 nm

La figura 39c muestra una variación del voltaje de circuito abierto entre 835mV a 829mV de la que se establece una resistencia en paralelo cercana a 1kΩ por cada celda simulada. Sin embargo, se muestra una disminución del voltaje a circuito abierto debido a la disminución de la resistencia en paralelo de 80Ω y 400Ω por cada celda simulada. Las densidades de corriente de las celdas simuladas se muestran en la figura 39d que indica un aumento en los valores de las densidades de corriente desde 21 mA/cm<sup>2</sup> hasta 29 mA/cm<sup>2</sup>. El incremento de espesores de la capa PbS-TBAI que da como principal factor mayor difusión de los portadores.

La figura 39e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas. El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. La resistencia en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentra en valores menores de 20 Ω. La figura 39f muestra las eficiencias de las celdas simuladas que varían entre 13% a casi el 16%. Las altas eficiencias se deben a la baja densidad de defectos para los materiales de sulfuro de alrededor de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, el cual disminuye la probabilidad de recombinación de los portadores en una celda fotovoltaica.

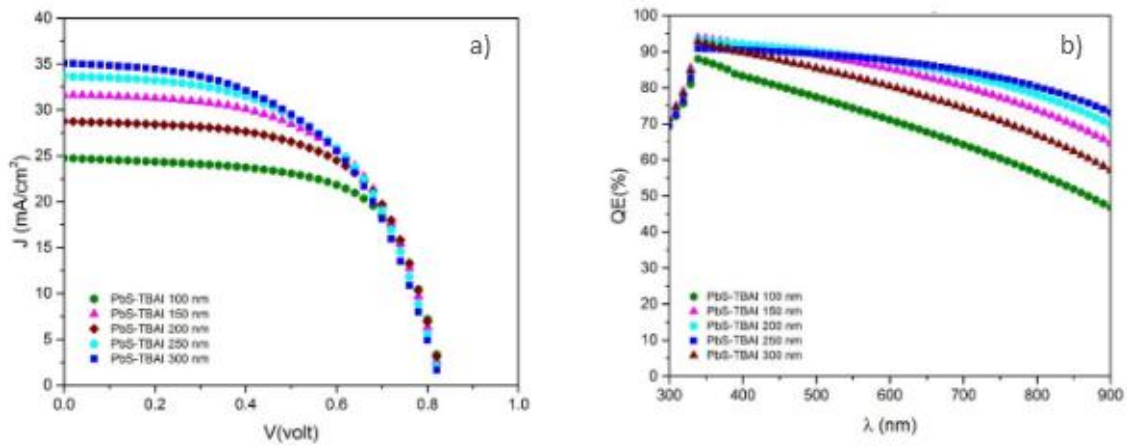


Figura 51. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa

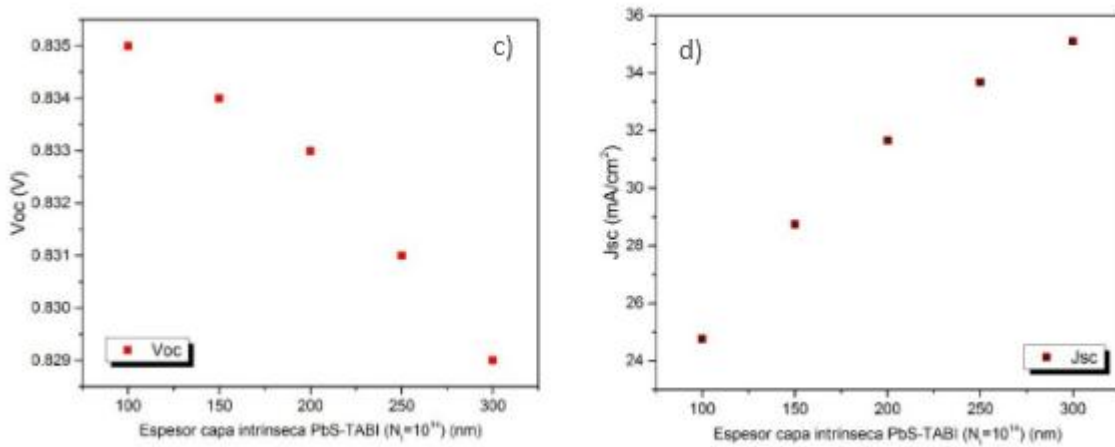


Figura 52. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. c) Voc y d) densidad de corriente



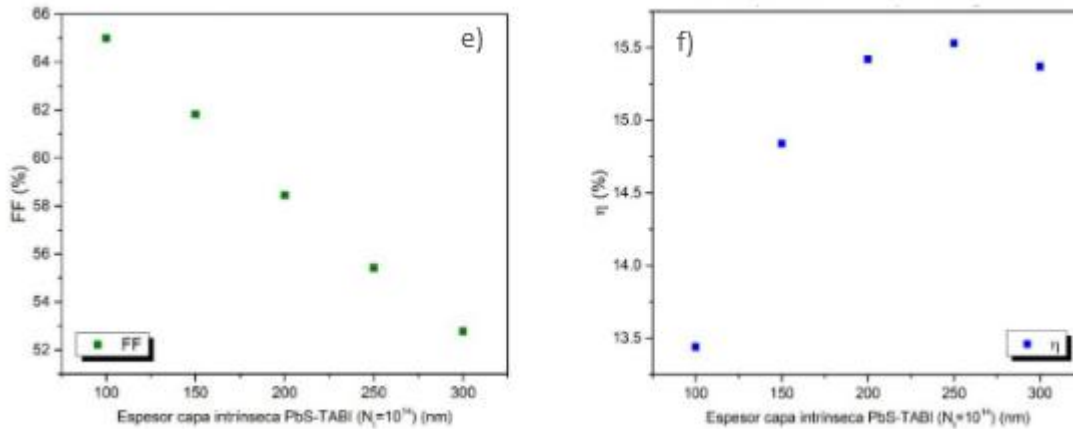


Figura 53. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 30nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia

La siguiente tabla 16 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 14.

Tabla 16. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm.

PbS-TBAI	Voc	Jsc	FF	η
100 nm	0.830 V	24.66 mA/cm <sup>2</sup>	66.29	13.63 %
150 nm	0.832 V	28.80 mA/cm <sup>2</sup>	63.58	15.26 %
200 nm	0.832 V	31.70 mA/cm <sup>2</sup>	60.52	15.97 %
250 nm	0.830 V	33.75 mA/cm <sup>2</sup>	57.63	16.15 %
300 nm	0.828 V	35.18 mA/cm <sup>2</sup>	54.97	16.02 %

La figura 40a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. El TiO<sub>2</sub> tiene un espesor de 40 nm de espesor, mientras que la capa de PbS-TBAI tiene un rango de espesores de 100nm a 300nm en cada 50nm, respectivamente. Los materiales. PbS-EDT y PbS-TBAI tienen una densidad de defectos de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>. La figura 40b muestra una eficiencia cuántica externa QE de las celdas fotovoltaicas simuladas mayores al 80% para espesores de 150 a 300nm siendo mayor del 90% para espesores de la capa de PbS-TBAI desde 250 nm

La figura 40c muestra una variación del voltaje de circuito abierto mayores de la que se establece una resistencia en paralelo cercana a 1kΩ por cada celda simulada. Sin embargo, se muestra una disminución del voltaje a circuito abierto debido a la disminución de la resistencia en paralelo de 80Ω y 400Ω por cada celda simulada. Las densidades de corriente de las celdas simuladas se muestran en la figura 40d que indica un aumento en los valores de las densidades de corriente desde 24 mA/cm<sup>2</sup> hasta 35 mA/cm<sup>2</sup>.

La figura 40e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas. El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. La resistencia en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentra en valores menores de 20 Ω. La figura 40f muestra las eficiencias de las celdas simuladas que varían entre 13% a casi el 16%. Las altas eficiencias se deben a la baja densidad de defectos para los materiales de sulfuro de alrededor de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, el cual disminuye la probabilidad de recombinación de los portadores en una celda fotovoltaica.

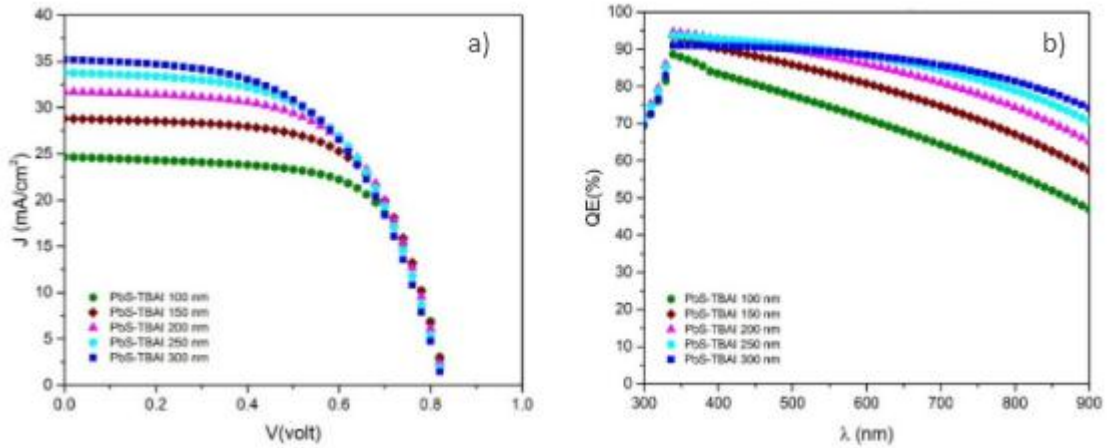


Figura 54. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa

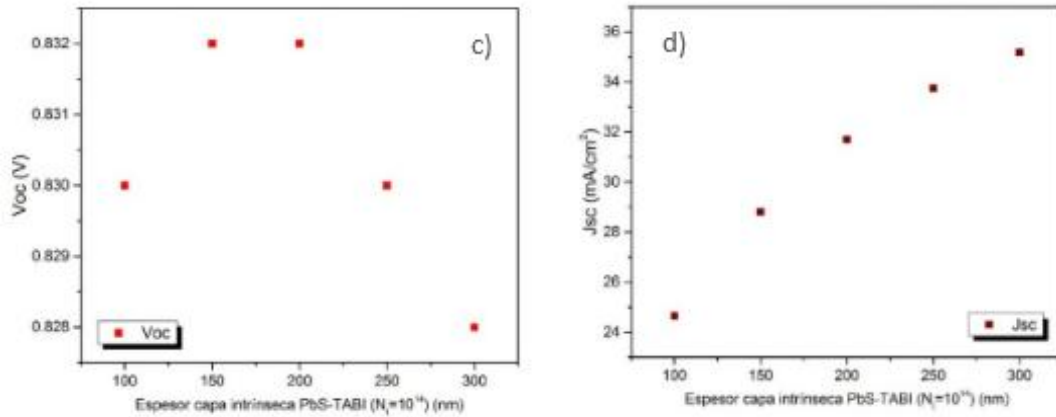


Figura 55. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. c) Voc y d) densidad de corriente

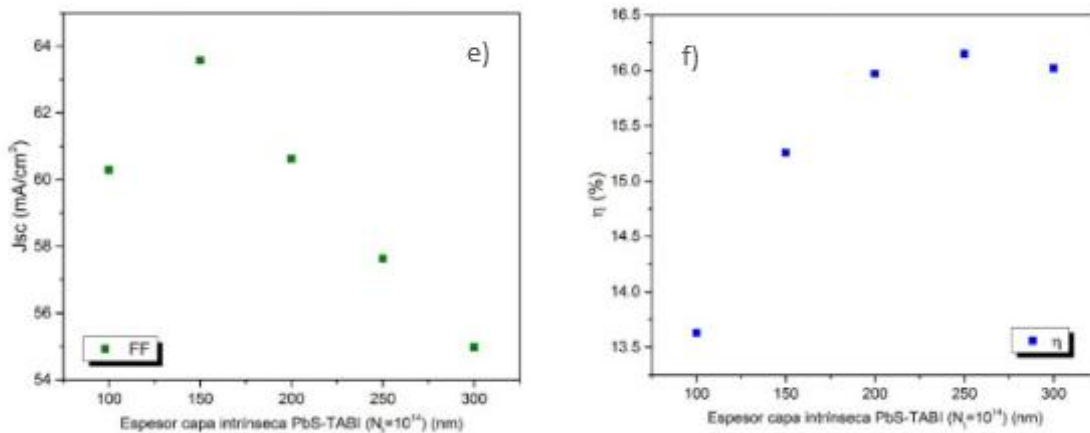


Figura 56. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 40nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia.

La siguiente tabla 17 muestra los valores fotovoltaicos obtenidos por el Programa SCAPS con la configuración heteroestructura PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo de acuerdo con la anterior tabla 14.

Tabla 17. Parámetros fotovoltaicos de la simulación de la celda fotovoltaica de PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm.

PbS-TBAI	Voc	Jsc	FF	$\eta$
100 nm	0.833 V	24.73 mA/cm <sup>2</sup>	66.75	13.75 %
150 nm	0.832 V	28.85 mA/cm <sup>2</sup>	64.23	15.43 %
200 nm	0.831 V	31.76 mA/cm <sup>2</sup>	61.35	16.20 %
250 nm	0.829 V	33.81 mA/cm <sup>2</sup>	58.55	16.42 %
300 nm	0.827 V	35.26 mA/cm <sup>2</sup>	55.88	16.30 %

La figura 41a muestra la curva corriente-voltaje de la celda fotovoltaica /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO. El TiO<sub>2</sub> tiene un espesor de 40 nm de espesor, mientras que la capa de PbS-TBAI tiene un rango de espesores de 100nm a 300nm en cada 50nm, respectivamente. Los materiales. PbS-EDT y PbS-TBAI tienen una densidad de defectos de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>. La figura 41b muestra una eficiencia cuántica externa QE de las celdas fotovoltaicas simuladas mayores al 80% para espesores de 150 a 300nm siendo mayor del 90% para espesores de la capa de PbS-TBAI desde 150 nm

La figura 41c muestra una variación del voltaje de circuito abierto mayores de la que se establece una resistencia en paralelo cercana a 1kΩ por cada celda simulada. Sin embargo, se muestra una disminución del voltaje a circuito abierto debido a la disminución de la resistencia en paralelo de 80Ω y 400Ω por cada celda simulada. Las densidades de corriente de las celdas simuladas se muestran en la figura 41d que indica un aumento en los valores de las densidades de corriente desde 24 mA/cm<sup>2</sup> hasta 35 mA/cm<sup>2</sup>.

La figura 41e muestra un descenso en el factor de llenado de las celdas fotovoltaicas. El descenso del factor de llenado se debe a varios factores, uno de ellos es la resistencia en serie. La resistencia en serie para cada una de las celdas simuladas se encuentra en valores menores de 20 Ω. La s 41f muestra las eficiencias de las celdas simuladas que varían entre 13% a casi el 16%. Las altas eficiencias se deben a la baja densidad de defectos para los materiales de sulfuro de alrededor de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, el cual disminuye la probabilidad de recombinación de los portadores en una celda fotovoltaica. Sin embargo, a medida que aumenta la capa de PbS-TBAI empieza a disminuir las eficiencias de las celdas debido al aumento de la resistencia en serie.

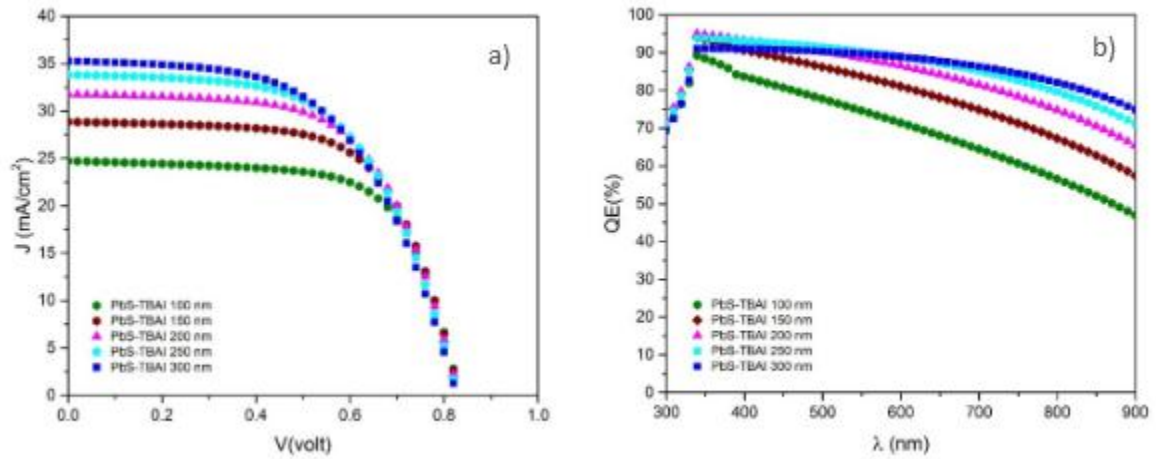


Figura 57. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica externa

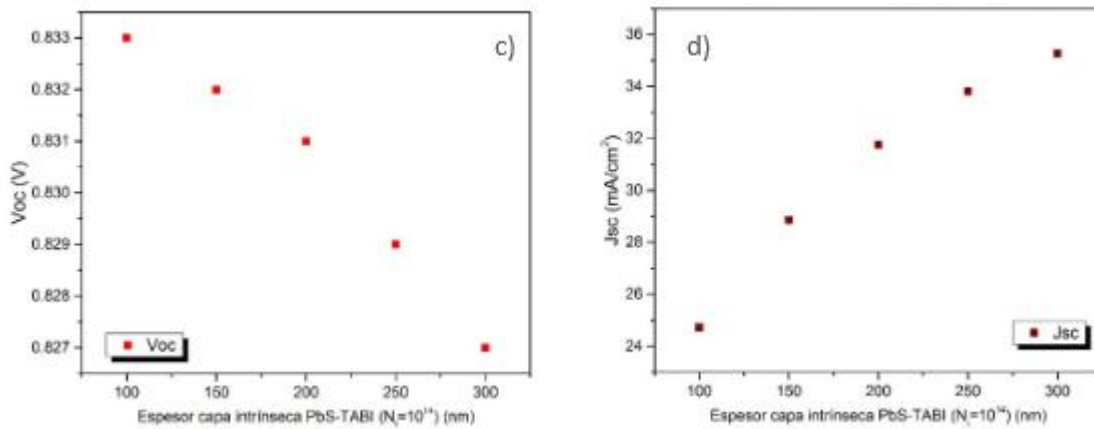


Figura 58. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. c) Voc y d) densidad de corriente

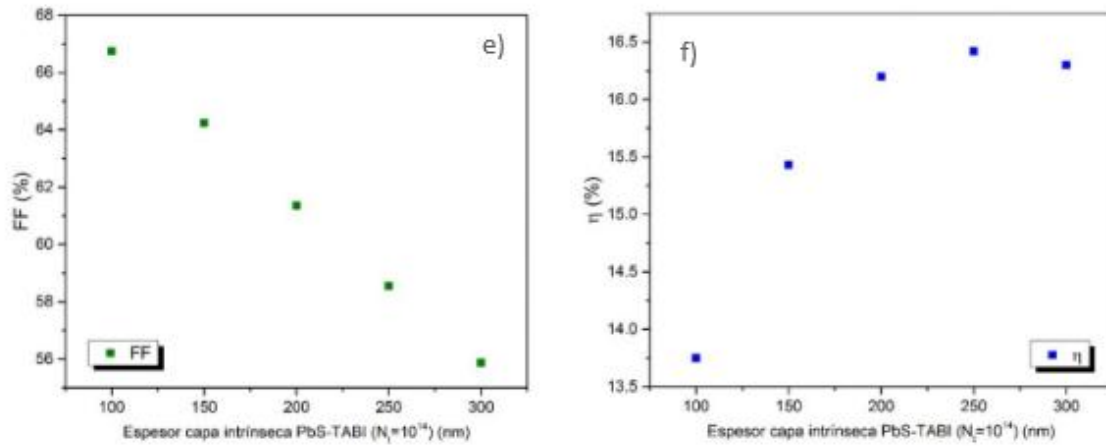


Figura 59. Diagrama por simulación de SCAPS de la heteroestructura /PbS-EDT/PbS-TbAl/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para materiales de sulfuro de plomo y con espesor de TiO<sub>2</sub> de 50nm. e) Factor de llenado y f) eficiencia

## 5.4 Análisis de celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS

La figura 42 muestra el gráfico comparativo de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de las celdas fotovoltaicas simuladas durante este trabajo de investigación con respecto a las variaciones de espesores para la capa transportadora de electrones de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) y de sulfuro de plomo de tetra-butilamonio (PbS-TBAI). Se presentan las heteroestructuras de:  $p$ -PbS/PbS-EDT/ $TiO_2$ /ITO, PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO con densidades de defecto de  $10^{14}$  y  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente para materiales de sulfuro de plomo (PbS).

La configuración de tipo  $p$ -PbS /PbS-EDT/ $TiO_2$ /ITO presenta los mejores valores de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) a comparación de la celda de tipo PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO. Los valores de voltaje de circuito abierto alcanzan valores de 0.56V para celdas reportadas en la literatura [102, 203-215]. Sin embargo, para la configuración de tipo PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO con densidades de defecto de  $10^{14}$  y  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  debido a que la densidad de defectos influye en la recombinación de los portadores.

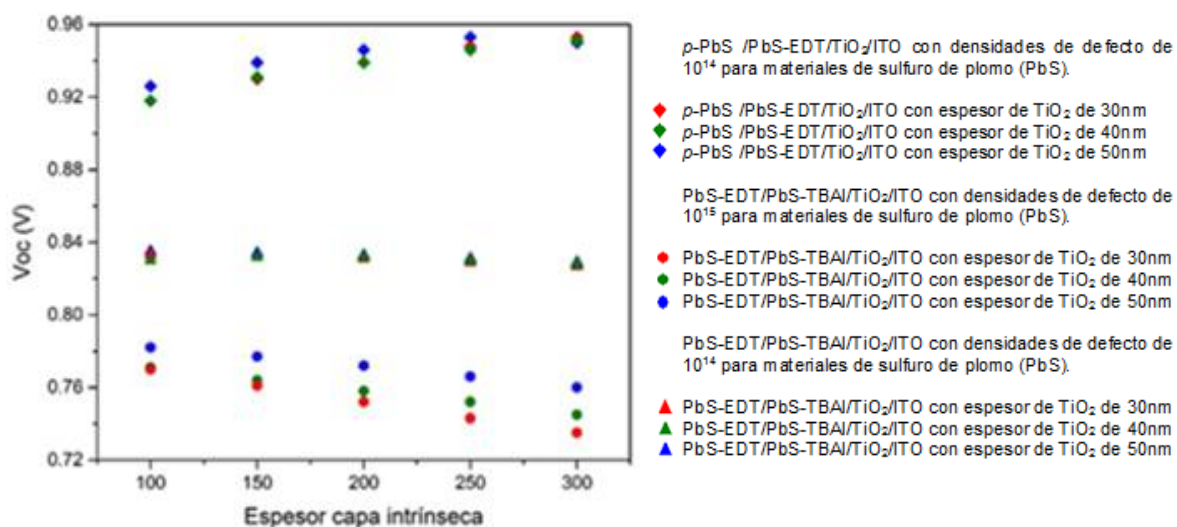


Figura 60. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d por voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) en diferentes espesores (100-300nm)



La figura 43 muestra el gráfico comparativo de las densidades de corriente ( $J_{sc}$ ) de las celdas fotovoltaicas simuladas durante este trabajo de investigación con respecto a las variaciones de espesores para la capa transportadora de electrones de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) y de sulfuro de plomo de tetra-butilamonio (PbS-TBAI). Se presentan las heteroestructuras de:  $p$ -PbS/PbS-EDT/ $TiO_2$ /ITO, PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO con densidades de defecto de  $10^{14}$  y  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente para materiales de sulfuro de plomo (PbS).

La configuración de celdas fotovoltaicas de heteroestructuras PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO para una densidad de defecto de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  presenta las mayores densidades de corrientes de alrededor de más de  $30 \text{ mA/cm}^2$ . Los valores de densidades de corriente son alcanzables con las reportadas en la literatura [102, 203-215]. Sin embargo, para la configuración de tipo  $p$ -PbS/PbS-EDT/ $TiO_2$ /ITO, PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ITO con densidades de defecto de  $10^{14}$  y  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  respectivamente, las densidades de corriente son bajas debido a que la densidad de defectos influye en la recombinación de los portadores.

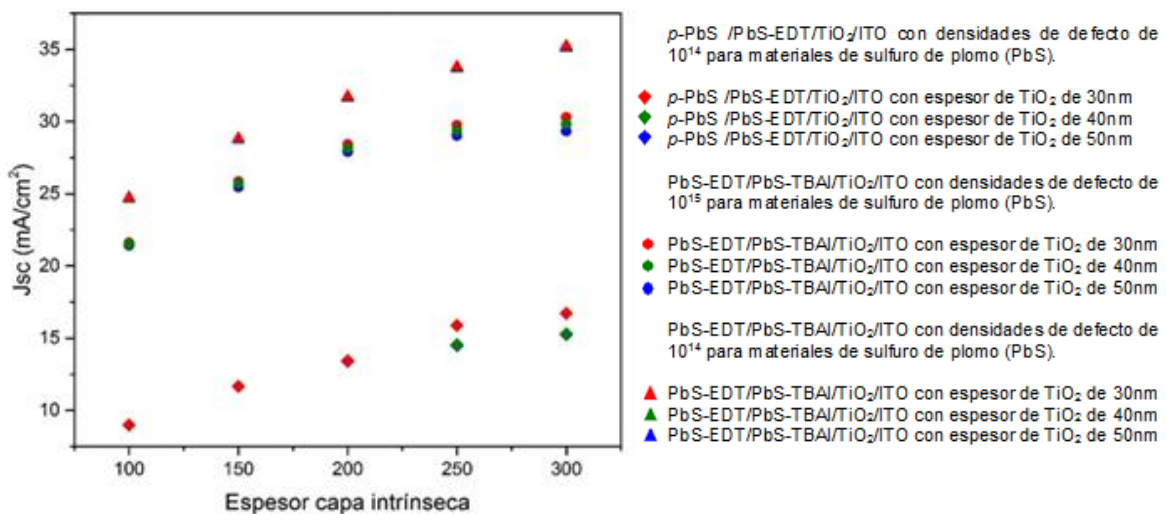


Figura 61. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d por densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) en diferentes espesores (100-300nm)

La figura 44 muestra el gráfico comparativo del factor de llenado (FF) de las celdas fotovoltaicas simuladas durante este trabajo de investigación con respecto a las variaciones de espesores para la capa transportadora de electrones de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y de sulfuro de plomo de tetra-butilamonio (PbS-TBAI). Se presentan las heteroestructuras de: *p*-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO, PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidades de defecto de 10<sup>14</sup> y 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>, respectivamente para materiales de sulfuro de plomo (PbS).

La configuración de celdas fotovoltaicas de heteroestructuras de *p*-PbS/PbS-EDT/TiO<sub>2</sub>/ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO para una densidad de defecto de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> presenta los mayores factores de llenado de alrededor de más 55%. Los valores de factores de llenado son alcanzables con las reportadas en la literatura [102, 203-215]. Sin embargo, para la configuración de tipo PbS-EDT/PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub>/ITO con densidad de defecto de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> para los materiales de sulfuro de plomo, presenta el menor factor llenado debido a que la densidad de defectos influye en la recombinación de los portadores.

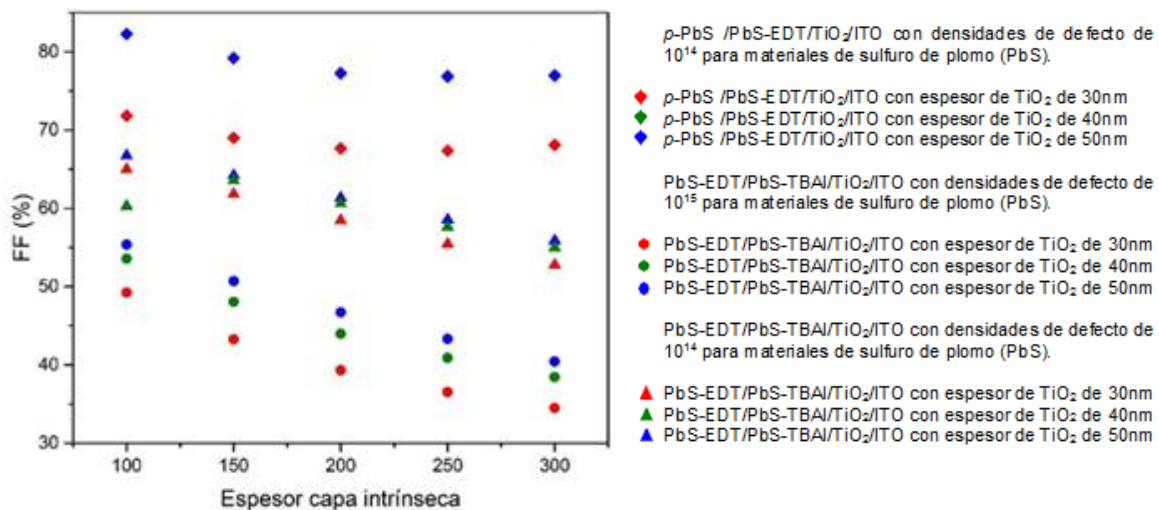


Figura 62. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d de factor de llenado (FF) en diferentes espesores (100-300nm)

La figura 45 muestra el gráfico comparativo de eficiencias ( $\eta$ ) de las celdas fotovoltaicas simuladas durante este trabajo de investigación con respecto a las variaciones de espesores para la capa transportadora de electrones de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y de sulfuro de plomo de tetra-butilamonio (PbS-TBAI). Se presentan las heteroestructuras de:  $p$ -PbS/PbS-EDT/ $\text{TiO}_2$ /ITO, PbS-EDT/PbS-TBAI/ $\text{TiO}_2$ /ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/ $\text{TiO}_2$ /ITO con densidades de defecto de  $10^{14}$  y  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente para materiales de sulfuro de plomo (PbS).

La configuración de tipo PbS-EDT/PbS-TBAI/ $\text{TiO}_2$ /ITO presenta los mejores valores de eficiencias de alrededor de 16% a comparación de las celdas fotovoltaicas de tipo  $p$ -PbS/PbS-EDT/ $\text{TiO}_2$ /ITO y PbS-EDT/PbS-TBAI/ $\text{TiO}_2$ /ITO con densidades de defecto de  $10^{14}$  y  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente para materiales de sulfuro de plomo (PbS). Sin embargo, las celdas de tipo  $p$ -PbS/PbS-EDT/ $\text{TiO}_2$ /ITO presentan eficiencias de más de 10%. Las celdas fotovoltaicas de PbS-EDT/PbS-TBAI/ $\text{TiO}_2$ /ITO con densidades de defecto de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  presentan valores bajos de eficiencias debido a la alta densidad de defectos alrededor de  $10^{15}$ . Los valores de eficiencias de las celdas fotovoltaicas simuladas por este trabajo de doctorado alcanzan valores comparados por la literatura [102, 203-215].

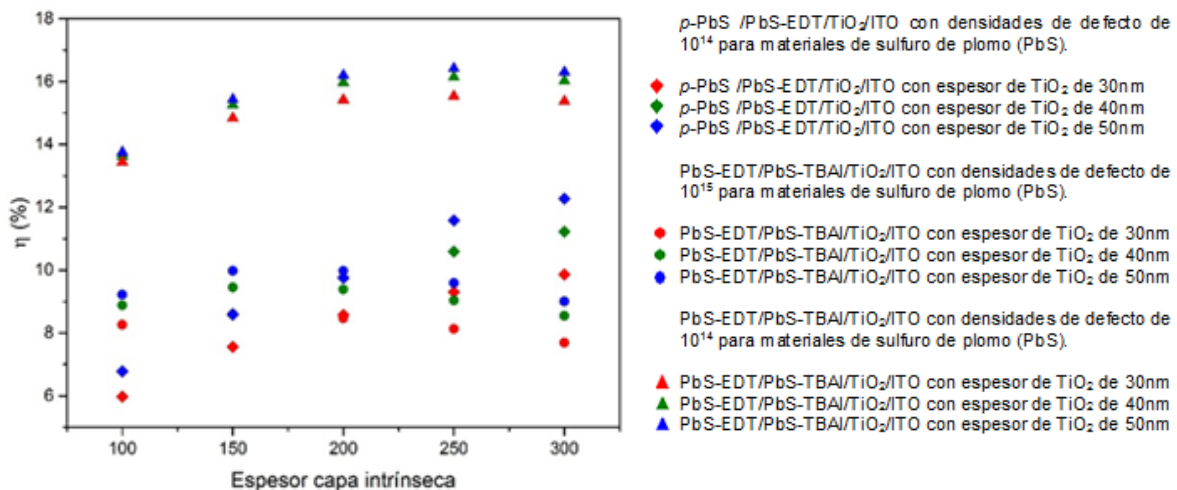


Figura 63. Diagrama comparativo de celdas fotovoltaicas por SCAPS-1d de factor de llenado (FF) en diferentes espesores (100-300nm)

La siguiente tabla 18 muestra las celdas fotovoltaicas propuestas en comparación con la literatura. La contribución del trabajo de tesis se basa en la mejora de la estructura de la celda fotovoltaica simuladas de la literatura [102, 203-215] en comparación con el resultado de las celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS-1D de este trabajo de doctorado.

Tabla 18. Heteroestructuras de celdas fotovoltaicas que contiene sulfuro de plomo (PbS) y  $TiO_2$  como capa transportadora de electrones comparado con las celdas simuladas de este trabajo de doctorado

Estructura	Voc	Jsc	FF (%)	$\eta$ (%)	Ref
FTO/ $TiO_2$ /PbS-TBAI/PbS-EDT(2021)	0.779 V	29.87 mA/cm <sup>2</sup>	70	13.59	[209]
FTO/ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT(2021)	0.635 V	24.46 mA/cm <sup>2</sup>	63.8	13.94	
Au/PEDOT-PSS/PbS/CdS/ZnO/ $TiO_2$ /FTO/Vidrio - Fabricada	0.54 V	24.2 mA/cm <sup>2</sup>	38.2	5.04	[210]
PbS QDs/PbS QDs/PbS QDs/spiro-OMeTAD – Fabricada	0.70 V	9.65 mA/cm <sup>2</sup>	60	4.08	[203]
Au/PbS-EDT/PbS-QD-ink/ $SnO_2$ /ITO – Fabricada	0.63 V	23.2 mA/cm <sup>2</sup>	48	7	[211]
$TiO_2$ -Au/PbS-QDs – Fabricada	0.394 V	27.2 mA/cm <sup>2</sup>	52	5.6	[212]
FTO/ $TiO_2$ /CdS/Gel-electrolito-PbSQDs/Pt - Fabricada	0.446 V	9.95 mA/cm <sup>2</sup>	34.75	1.51	[213]
PbS-EDT/PbS-TBAI/ $TiO_2$ /ZnO/ITO – Simulada	0.77 V	27.85 mA/cm <sup>2</sup>	70.41	15.28	[204]
FTO/ $TiO_2$ /PbS/ $Cu_2S$ Fabricada	0.250 V	3.86 mA/cm <sup>2</sup>	59.72	0.71	[214]
Au/PbS-EDT/PbS-TBAI/MzO/ZnO/Vidrio Simulada	1.64 V	7.6 mA/cm <sup>2</sup>	97	4.56	[205]
FTO/ $TiO_2$ /PbS	0.48 V	4.66 mA/cm <sup>2</sup>	38	0.83	[215]
n-ZnO/n-CdS/ $p$ -PbS/PbS-EDT	1.067 V	25.88 mA/cm <sup>2</sup>	81.33	22.46	[206]
$p$ -PbS/n-ZnO/Ito	0.90 V	30.14 mA/cm <sup>2</sup>	82	18.5	[207]
PbS-EDT(50nm)/PbS-TBAI(200)/ $TiO_2$ (50nm)/ITO	0.831 V	31.76 mA/cm <sup>2</sup>	61.35	16.20	Este trabajo
PbS-EDT(50nm)/PbS-TBAI(250)/ $TiO_2$ (50nm)/ITO	0.829 V	33.81 mA/cm <sup>2</sup>	58.55	16.42	



## Capítulo 6 Conclusiones

En este proyecto de investigación titulado “Síntesis y Caracterización de óxido de Titanio usando química verde para su aplicación en celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS. Los objetivos planteados fueron cubiertos.

- Se sintetizó óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por química verde usando diferentes extractos etanólicos de diferentes plantas como agentes surfactantes o reductores de crecimiento de nanopartícula.
- Se caracterizaron por técnicas estructurales, composicionales, morfológicas y ópticas el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) obtenido por cada extracto etanólico de diferentes plantas.
- Se obtuvo la fase 100% anatasa del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por la síntesis de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por cola de caballo (*E. Arvense*).
- El ancho de banda prohibido (band gap) obtenido fue de 3.22eV.
- Se diseñaron heteroestructuras de celdas fotovoltaicas de carácter superestrato mediante el gap obtenido por la síntesis de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por cola de caballo (*E. Arvense*)
- Se estudiaron los parámetros fotovoltaicos de cada celda solar obtenida
- Se encontraron varias estructuras de celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS-1D con una variación del espesor de la capa transportadora de electrones  $\text{TiO}_2$  con un ancho de banda calculado de 3.22eV
- Se encontraron varias estructuras de celdas fotovoltaicas simuladas por SCAPS-1D con una variación del espesor de la capa de sulfuro de pomo de yoduro de tetra-butilamonio (PbS-TBAI).
- Se propone un cambio de transición tecnológica para el diseño y obtención de materiales semiconductores amigables con el medio ambiente mediante los doce principios de la química verde.

## Trabajo a Futuro

- Realizar investigaciones y síntesis de nanomateriales siguiendo los postulados de la química verde.
- Establecer las transiciones tecnológicas de química verde para disminuir el impacto ambiental
- Proponer investigaciones de celdas fotovoltaicas de última generación usando nanocristales derivados por química verde
- Encontrar nuevos métodos de depósitos amigables con el medio ambiente en reducir tiempo de costo-energía de equipos de obtención de materiales.



## Publicaciones y Congreso

- Revista Chemistry Select .- <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202100494>



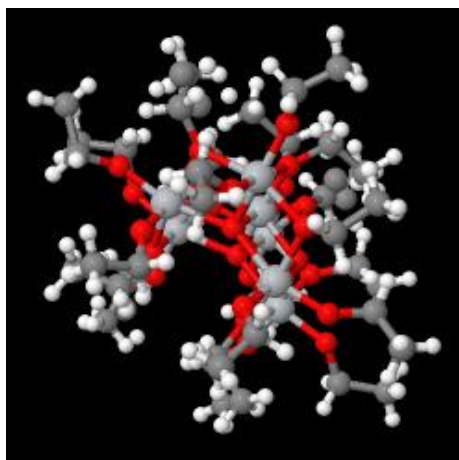
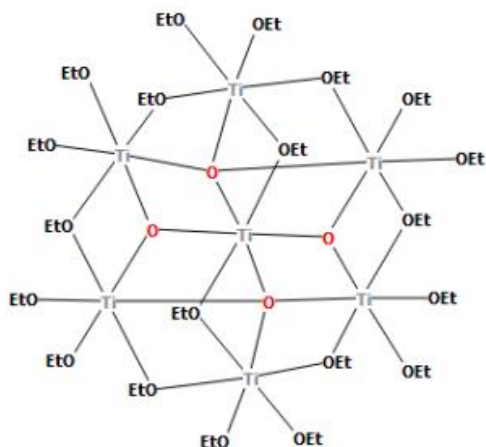
Full Paper

### Influence of Ethanolic Plant Extracts on Morphology and Size Distribution of Sol-Gel Prepared TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

Rafael-Aurelio Rodríguez-Jiménez ✉, Dr. Yesmin PanecatI-Bernal, Dr. Jesús Carrillo-López, Dr. Miguel-Ángel Méndez-Rojas, Dr. Anabel Romero-López, Dr. Mauricio Pacio-Castillo, Dr. Israel Vivaldo, Dr. Alfredo Morales-Sánchez, Dr. Roberto D. Arce, Dr. Jorge Caram, Dr. Julio Villanueva-Cab, Dr. Joaquín Alvarado ✉  
... See fewer authors ^

First published: 27 April 2021 | <https://doi.org/10.1002/slct.202100494>

- **Y. PanecatI Bernal, S. Bernès, J. Alvarado, R. A. Rodriguez Jimenez, J. Carrillo Lopez CCDC 1945952: Experimental Crystal Structure Determination, 2019. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc239xn0.** La estructura se refinó en el Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP)





SOCIEDAD MEXICANA  
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DE SUPERFICIES Y MATERIALES

The Conference Organizing Committee certifies  
that:

*Rafael Aurelio Rodríguez Jiménez, Yesmin Panecatí Bernal,  
Miguel Ángel Méndez Rojas, Jesús Carrillo López, Mauricio  
Pacio Castillo, Joaquín Alvarado, Roberto D. Arce, Anabel  
Romero López, Julio Villanueva Cab, Alfredo Morales Sánchez*

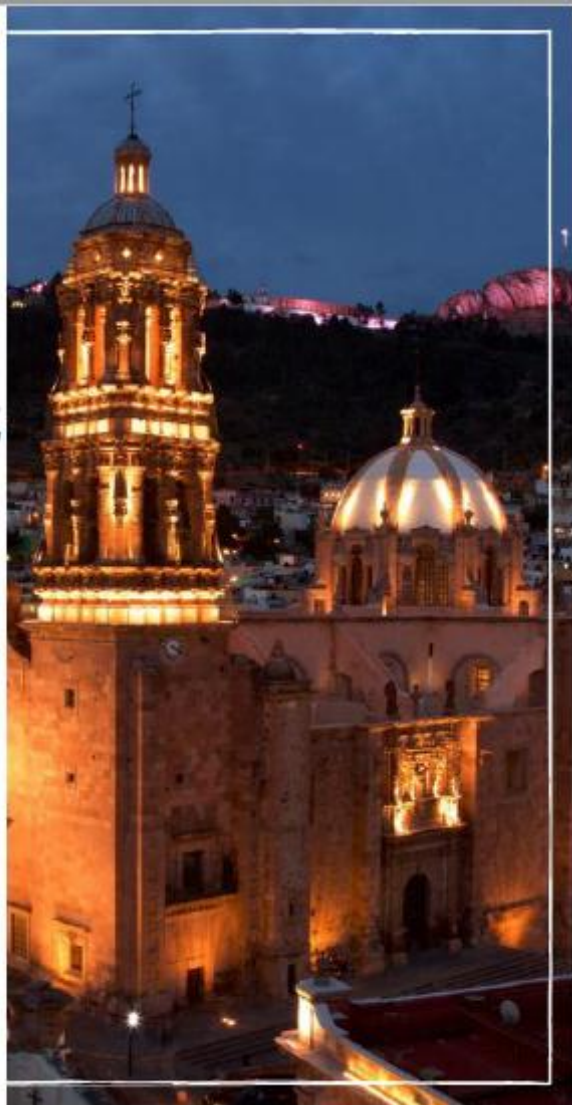
Presented the following **poster** contribution:

*"Synthesis of materials by green chemistry for future  
photovoltaic cell applications"*

At the XIV International Conference on Surfaces,  
Materials and Vacuum. The present certificated is  
issued on October 26th 2021.

**Emmanuel Haro Poniatowski**  
President SMCTSM

Zacatecas, Zac  
October 17th to 21st, 2021/Virtual Event





**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**"Ing. Luis Rivera Terrazas"**



*Otorga la presente*

**CONSTANCIA**

a:

*Mtro. Rafael A. Rodríguez Jiménez*

*Por su participación como conferencista en el*

**Seminario de Eco-campus Valsequillo**

El cual se llevó a cabo en el edificio VAL-2 del Eco-campus Valsequillo de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, el día 23 de mayo de 2019.

Dra. Maria Eugenia Mendoza Álvarez  
*Directora*



Dra. Anabel Romero López  
*Responsable de Seminarios  
Eco-campus Valsequillo*



## Bibliografía

- [1] Tang, S. L., Smith, R. L., & Poliakoff, M. (2005). Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY. *Green Chemistry*, 7(11), 761-762
- [2] Williams, R. (1960). Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *The journal of Chemical physics*, 32(5), 1505-1514.
- [3] Moser, J. (1887). Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisierung. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 8(1), 373-373.
- [4] Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R., & Wright, R. D. (1980). Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 70, 285-298.
- [5] Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y., & Amamiya, T. (1976). Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature*, 261(5559), 402-403.
- [6] Duonghond, D., Serpone, N., & Grätzel, M. (1984). Integrated systems for water cleavage by visible light; Sensitization of TiO<sub>2</sub> particles by surface derivatization with ruthenium complexes. *Helvetica chimica acta*, 67(4), 1012-1018.
- [7] Desilvestro, J., Graetzel, M., Kavan, L., Moser, J., & Augustynski, J. (1985). Highly efficient sensitization of titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 107(10), 2988-2990.
- [8] Grätzel, M. (2003). Solar cells to dye for. *Nature*, 421(6923), 586-587.
- [9] O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *nature*, 353(6346), 737-740.
- [10] Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., & Ho-Baillie, A. W. (2018). Solar cell efficiency tables (version 52). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(7), 427-436.
- [11] Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2000). Molecular photovoltaics. *Accounts of chemical research*, 33(5), 269-277.
- [12] Geisz, J. F., France, R. M., Schulte, K. L., Steiner, M. A., Norman, A. G., Guthrey, H. L., ... & Moriarty, T. (2020). Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nature energy*, 5(4), 326-335.

- [13] Anastas, P. T., & Zimmerman, J. B. (2018). The United Nations sustainability goals: How can sustainable chemistry contribute?. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 150-153.
- [14] Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-312.
- [15] Vergheese, M., & Vishal, S. K. (2018). Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* leaf extract and its antibacterial activity. *J Pharmacogn Phytochem*, 7(3), 1193-1200.
- [16] Ghosh, S., & Gomes, A. (2016). Hepatoprotective efficacy of gold nanoparticle synthesized by green method using *Trigonella foenum-graecum* seed extract. *Transl Med (Sunnyvale)*, 6(190), 2161-1025.
- [17] Rizwana, H., Alwhibi, M. S., Aldarsone, H. A., Awad, M. A., Soliman, D. A., & Bhat, R. S. (2021). Green synthesis, characterization, and antimicrobial activity of silver nanoparticles prepared using *Trigonella foenum-graecum* L. leaves grown in Saudi Arabia. *Green Processing and Synthesis*, 10(1), 421-429.
- [18] Nimare, P., & Koser, A. A. (2016). Biological synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticle using *Azadirachta indica* leaf extract. *Int. J. Eng. Technol*, 3, 1910-1912.
- [19] Emma, N., Judith, S., Peter, M., & Naomi, M. (2020). Sub-acute and chronic toxicity of silver nanoparticles synthesized by *Azadirachta indica* extract. *African Journal of Biotechnology*, 19(6), 320-331.
- [20] Joseph, J., Deborah, K. S., Raghavi, R., Shamy, A. M., & Aruni, W. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles using *Phyllanthus amarus* Seeds and their antibacterial activity assessment. *Biomedical and Biotechnology Research Journal (BBRJ)*, 5(1), 35.
- [21] Nabi, G., Ain, Q. U., Tahir, M. B., Nadeem Riaz, K., Iqbal, T., Rafique, M., ... & Rizwan, M. (2022). Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using lemon peel extract: their optical and photocatalytic properties. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(2), 434-442.
- [22] Somchaidee, P., & Tedsree, K. (2018). Green synthesis of high dispersion and narrow size distribution of zero-valent iron nanoparticles using guava leaf (*Psidium guajava* L) extract. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(3), 035006.

- [23] Wang, L., Xie, J., Huang, T., Ma, Y., & Wu, Z. (2017). Characterization of silver nanoparticles biosynthesized using crude polysaccharides of *Psidium guajava* L. leaf and their bioactivities. *Materials Letters*, 208, 126-129.
- [24] Sathiyavimal, S., Vasantharaj, S., Veeramani, V., Saravanan, M., Rajalakshmi, G., Kaliannan, T., ... & Pugazhendhi, A. (2021). Green chemistry route of biosynthesized copper oxide nanoparticles using *Psidium guajava* leaf extract and their antibacterial activity and effective removal of industrial dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105033.
- [25] Govindasamy, G. A., Mydin, R. B. S., Sreekantan, S., & Harun, N. H. (2021). Compositions and antimicrobial properties of binary ZnO–CuO nanocomposites encapsulated calcium and carbon from *Calotropis gigantea* targeted for skin pathogens. *Scientific reports*, 11(1), 1-14.
- [26] Din, M. I., Nabi, A. G., Rani, A., Aihetasham, A., & Mukhtar, M. (2018). Single step green synthesis of stable nickel and nickel oxide nanoparticles from *Calotropis gigantea*: catalytic and antimicrobial potentials. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 9, 29-36.
- [27] Vélez, E., Campillo, G., Morales, G., Hincapié, C., Osorio, J., & Arnache, O. (2018). Silver nanoparticles obtained by aqueous or ethanolic aloe Vera extracts: An assessment of the antibacterial activity and mercury removal capability. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- [28] Ambika, S., & Sundrarajan, M. (2015). Antibacterial behaviour of *Vitex negundo* extract assisted ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria. *Journal of Photochemistry and photobiology B: Biology*, 146, 52-57.
- [29] Khandelwal, R., Kachhawa, C., Arora, S. K., Ratan, J. K., & Garg, R. (2021). A Sustainable method for synthesis of silver nanoparticles by using *Glycyrrhiza glabra* extract. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(3), 1-10.
- [30] Anjum, S., Jacob, G., & Gupta, B. (2019). Investigation of the herbal synthesis of silver nanoparticles using *Cinnamomum zeylanicum* extract. *Emergent Materials*, 2(1), 113-122.
- [31] Stan, M., Popa, A., Toloman, D., Silipas, T. D., & Vodnar, D. C. (2016). Antibacterial and antioxidant activities of ZnO nanoparticles synthesized using extracts of *Allium sativum*, *Rosmarinus officinalis* and *Ocimum basilicum*. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 29(3), 228-236.

- [32] Altikatoglu, M., Attar, A., Erci, F., Cristache, C. M., & Isildak, I. (2017). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Ocimum basilicum* extract and their antibacterial activity. *Fresenius Environ. Bull*, 25(12), 7832-7837.
- [33] Das, R. K., Gogoi, N., & Bora, U. (2011). Green synthesis of gold nanoparticles using *Nyctanthes arbor-tristis* flower extract. *Bioprocess and biosystems engineering*, 34(5), 615-619.
- [34] Gupta, A., Koirala, A. R., Gupta, B., & Parajuli, N. (2019). Improved method for separation of silver nanoparticles synthesized using the *Nyctanthes arbor-tristis* shrub. *Acta Chemica Malaysia*, 3(1), 35-42.
- [35] Punitha, V. N., Vijayakumar, S., Sakthivel, B., & Praseetha, P. K. (2020). Protection of neuronal cell lines, antimicrobial and photocatalytic behaviours of eco-friendly TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104343.
- [36] Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of nanoparticle research*, 10(3), 507-517.
- [37] Ajel, M. M., & Al-Shamkhawy, S. A. A. (2021). Comparison the Characterization of Synthesis of TiO<sub>2</sub> NPS Using *Citrullus Colocynthis* and *Ricinus Communis* Leaves Extracts. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 11832-11841.
- [38] Zhu, X., Pathakoti, K., & Hwang, H. M. (2019). Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation. In *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles* (pp. 223-263). Elsevier.
- [39] Haggerty, J. E., Schelhas, L. T., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Garten, L. M., Sun, W., ... & Tate, J. (2017). High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific reports*, 7(1), 1-11.
- [40] Fu, G., Vary, P. S., & Lin, C. T. (2005). Anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposites for antimicrobial coatings. *The journal of physical chemistry B*, 109(18), 8889-8898.
- [41] Chen, X., & Selloni, A. (2014). Introduction: titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials. *Chemical reviews*, 114(19), 9281-9282.
- [42] Mishra, V., Sharma, R., Jasuja, N. D., & Gupta, D. K. International Journal of Green and Herbal Chemistry.



- [43] Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T., & Godbert, N. (2018). Mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films: State of the art. *Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment*, 508(1), 135-142.
- [44] Wang, J., Wu, J., & Li, H. (2012). A review of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films. *Material Matters*, 7(2), 2-6.
- [45] Tisdale, J. T., Smith, T., Salasin, J. R., Ahmadi, M., Johnson, N., Ilevlev, A. V., ... & Hu, B. (2018). Precursor purity effects on solution-based growth of MAPbBr<sub>3</sub> single crystals towards efficient radiation sensing. *CrystEngComm*, 20(48), 7818-7825.
- [46] Yang, Z., Gao, S., Li, T., Liu, F. Q., Ren, Y., & Xu, T. (2012). Enhanced electron extraction from template-free 3D nanoparticulate transparent conducting oxide (TCO) electrodes for dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 4(8), 4419-4427.
- [47] Gerischer, H., & Sorg, N. (1992). Chemical dissolution of zinc oxide crystals in aqueous electrolytes—an analysis of the kinetics. *Electrochimica Acta*, 37(5), 827-835.
- [48] Frank, S. N., & Bard, A. J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The journal of physical chemistry*, 81(15), 1484-1488.
- [49] Listorti, A., O'regan, B., & Durrant, J. R. (2011). Electron transfer dynamics in dye-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 23(15), 3381-3399.
- [50] Magaldi, D., Ulfa, M., Nghiêm, M. P., Sini, G., Goubard, F., Pauporté, T., & Bui, T. T. (2020). Hole transporting materials for perovskite solar cells: molecular versus polymeric carbazole-based derivatives. *Journal of Materials Science*, 55(11), 4820-4829.
- [51] Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Kumar, T. S., Prabavathy, N., Senthilarasu, S., & Prasanna, S. (2016). Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. *International journal of energy research*, 40(10), 1303-1320.
- [52] Dagamseh, A. M. K., Vet, B., Šutta, P., & Zeman, M. (2010). Modelling and optimization of a-Si: H solar cells with ZnO: Al back reflector. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2119-2123.
- [53] El-Atab, N., & Hussain, M. M. (2020). Flexible and stretchable inorganic solar cells: Progress, challenges, and opportunities. *MRS Energy & Sustainability*, 7.
- [54] Demtsu, S. H., & Sites, J. R. (2006). Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 510(1-2), 320-324.

- [55] Turren-Cruz, S. H., Hagfeldt, A., & Saliba, M. (2018). Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 362(6413), 449-453.
- [56] Ahmad, F., Anderson, T. H., Civiletti, B. J., Monk, P. B., & Lakhtakia, A. (2018). On optical-absorption peaks in a nonhomogeneous thin-film solar cell with a two-dimensional periodically corrugated metallic backreflector. *Journal of Nanophotonics*, 12(1), 016017.
- [57] Das, A., Das, A., & Banik, B. K. (2022). Tellurium-based chemical sensors. *Physical Sciences Reviews*.
- [58] Xie, J., Liu, F., & Yan, K. (2019). Perovskite Solar Cells Processed by Solution Nanotechnology. In *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes* (pp. 119-174). Elsevier.
- [59] Wu, T., Qin, Z., Wang, Y., Wu, Y., Chen, W., Zhang, S., ... & Han, L. (2021). The main progress of perovskite solar cells in 2020–2021. *Nano-Micro Letters*, 13(1), 1-18.
- [60] Chen, S., Dai, X., Xu, S., Jiao, H., Zhao, L., & Huang, J. (2021). Stabilizing perovskite-substrate interfaces for high-performance perovskite modules. *Science*, 373(6557), 902-907.
- [61] Li, D., Song, L., Chen, Y., & Huang, W. (2020). Modeling thin film solar cells: from organic to perovskite. *Advanced Science*, 7(1), 1901397.
- [62] Richhariya, G., Kumar, A., Tekasakul, P., & Gupta, B. (2017). Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 705-718.
- [63] Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., ... & Wei, Y. (2017). Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 46(19), 5975-6023.
- [64] Albini, A., & Fagnoni, M. (2008). 1908: Giacomo Ciamician and the concept of green chemistry. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(1-2), 63-66.
- [65] Liang, X., Wang, J., Miao, R., Zhao, Q., Huang, L., Wen, S., & Tang, J. (2022). The evolution of small molecular acceptors for organic solar cells: Advances, challenges and prospects. *Dyes and Pigments*, 198, 109963.

- [66] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., & Wudl, F. (1992). Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087), 1474-1476.
- [67] Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Moratti, S. C., & Holmes, A. B. (1995). Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376(6540), 498-500.
- [68] Yu, G., Wang, J., McElvain, J., & Heeger, A. J. (1998). Large-area, full-color image sensors made with semiconducting polymers. *Advanced Materials*, 10(17), 1431-1434.
- [69] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., & Hummelen, J. C. (2001). Plastic solar cells. *Advanced functional materials*, 11(1), 15-26.
- [70] Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153.
- [71] Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E., & Grätzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar energy*, 85(6), 1172-1178.
- [72] Nilsing, M., Persson, P., Lunell, S., & Ojamäe, L. (2007). Dye-sensitization of the TiO<sub>2</sub> rutile (110) surface by perylene dyes: quantum-chemical periodic B<sub>3</sub>LYP computations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(32), 12116-12123.
- [73] Rokesh, K., Pandikumar, A., & Jothivenkatachalam, K. (2014). Dye sensitized solar cell: a summary. In *Materials Science Forum* (Vol. 771, pp. 1-24). Trans Tech Publications Ltd.
- [74] Shaikh, J. S., Shaikh, N. S., Mali, S. S., Patil, J. V., Pawar, K. K., Kanjanaboos, P., ... & Patil, P. S. (2018). Nanoarchitectures in dye-sensitized solar cells: metal oxides, oxide perovskites and carbon-based materials. *Nanoscale*, 10(11), 4987-5034.
- [75] Ahmad, M. S., Pandey, A. K., & Abd Rahim, N. (2017). Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 89-108.
- [76] Fan, K., Yu, J., & Ho, W. (2017). Improving photoanodes to obtain highly efficient dye-sensitized solar cells: a brief review. *Materials Horizons*, 4(3), 319-344.
- [77] Yeoh, M. E., & Chan, K. Y. (2017). Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review. *International Journal of Energy Research*, 41(15), 2446-2467.

- [78] Hussain, I., Tran, H. P., Jaksik, J., Moore, J., Islam, N., & Uddin, M. J. (2018). Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Materials*, 1(3), 133-154.
- [79] Sun, N., Gao, W., Dong, H., Liu, Y., Liu, X., Wu, Z., ... & Chen, Y. (2021). Architecture of pin Sn-based perovskite solar cells: characteristics, advances, and perspectives. *ACS Energy Letters*, 6(8), 2863-2875.
- [80] Etgar, L., Moehl, T., Gabriel, S., Hickey, S. G., Eychmüller, A., & Grätzel, M. (2012). Light energy conversion by mesoscopic PbS quantum dots/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells. *ACS nano*, 6(4), 3092-3099.
- [81] Ju, T., Graham, R. L., Zhai, G., Rodriguez, Y. W., Breeze, A. J., Yang, L., ... & Carter, S. A. (2010). High efficiency mesoporous titanium oxide PbS quantum dot solar cells at low temperature. *Applied Physics Letters*, 97(4), 043106.
- [82] Yao, X., Song, Z., Mi, L., Li, G., Wang, X., Wang, X., & Jiang, Y. (2017). Improved stability of depletion heterojunction solar cells employing cation-exchange PbS quantum dots. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 164, 122-127.
- [83] Tavakoli Dastjerdi, H., Qi, P., Fan, Z., & Tavakoli, M. M. (2019). Cost-effective and semi-transparent PbS quantum dot solar cells using copper electrodes. *ACS applied materials & interfaces*, 12(1), 818-825.
- [84] Koopmans, M., Le Corre, V. M., & Koster, L. J. A. (2022). SIMsalabim: An open-source drift-diffusion simulator for semiconductor devices. *Journal of Open Source Software*, 7(70), 3727.
- [85] Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234-246.
- [86] Konstantatos, G., & Sargent, E. H. (Eds.). (2013). Colloidal quantum dot optoelectronics and photovoltaics. Cambridge University Press.
- [87] Romani, J., Ramos, A., & Salom, J. (2022). Review of Transparent and Semi-Transparent Building-Integrated Photovoltaics for Fenestration Application Modeling in Building Simulations. *Energies*, 15(9), 3286.
- [88] Oktawati, U. Y., Mohamed, N. M., & Burhanudin, Z. A. (2016, August). Dye solar cell design parameter optimization using Silvaco ATHENA and ATLAS. In *2016 6th International Conference on Intelligent and Advanced Systems (ICIAS)* (pp. 1-4). IEEE.

- [89] Pillai, S. A., & Green, M. A. (2010). Plasmonics for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(9), 1481-1486.
- [90] Smucker, J., & Gong, J. (2021). A comparative study on the band diagrams and efficiencies of silicon and perovskite solar cells using wxAMPS and AMPS-1D. *Solar Energy*, 228, 187-199.
- [91] Assal, S., Yadir, S., Amiry, H., Sidki, M., & Benhmida, M. (2014, October). Analysis of technological factors's influence on solar cell's performance by PC1D simulation. In *2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* (pp. 1-5). IEEE.
- [92] Faltakh, H., Bourguiga, R., Rabha, M. B., & Bessais, B. (2014). Simulation and optimization of the performance of multicrystalline silicon solar cell using porous silicon antireflection coating layer. *Superlattices and Microstructures*, 72, 283-295.
- [93] Haug, H., Olaisen, B. R., Nordseth, Ø., & Marstein, E. S. (2013). A graphical user interface for multivariable analysis of silicon solar cells using scripted PC1D simulations. *Energy Procedia*, 38, 72-79.
- [94] Srivastava, A. K., & Chahar, S. S. (2013). Fabrication and simulation solar cell device using Silvaco TCAD tools. *Proc. Innovative System Design and Engineering*, 1-4.
- [95] Hima, A., Lakhdar, N., Benhaoua, B., Saadoune, A., Kemerchou, I., & Rogti, F. (2019). An optimized perovskite solar cell designs for high conversion efficiency. *Superlattices and Microstructures*, 129, 240-246.
- [96] Burgelman, M., Decock, K., Niemegeers, A., Verschraegen, J., & Degrave, S. (2016). SCAPS manual. February.
- [97] Atourki, L., Kirou, H., Ihlal, A., & Bouabid, K. (2016). Numerical study of thin films CIGS bilayer solar cells using SCAPS. *Materials Today: Proceedings*, 3(7), 2570-2577.
- [98] Mouchou, R. T., Jen, T. C., Laseinde, O. T., & Ukoba, K. O. (2021). Numerical simulation and optimization of p-NiO/n-TiO<sub>2</sub> solar cell system using SCAPS. *Materials Today: Proceedings*, 38, 835-841.
- [99] Chen, C., Wang, L., Gao, L., Nam, D., Li, D., Li, K., ... & Tang, J. (2017). 6.5% certified efficiency Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells using PbS colloidal quantum dot film as hole-transporting layer. *ACS Energy Letters*, 2(9), 2125-2132.

- [100] Seck, S. M., Ndiaye, E. N., Fall, M., & Charvet, S. (2020). Study of Efficiencies CdTe/CdS Photovoltaic Solar Cell According to Electrical Properties by Scaps Simulation. *Natural Resources*, 11(4), 147-155.
- [101] Sukharevska, N., Bederak, D., Dirin, D., Kovalenko, M., & Loi, M. A. (2020). Improved Reproducibility of PbS Colloidal Quantum Dots Solar Cells Using Atomic Layer-Deposited TiO<sub>2</sub>. *Energy Technology*, 8(1), 1900887.
- [102] Khanna, A., Pandey, R., Madan, J., & Dhingra, A. (2021, June). Numerical Simulation and Optimisation of Wide Bandgap (1.45 eV) PbS-CQD Solar Cell for 14% Conversion Efficiency. In *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (pp. 1890-1892). IEEE.
- [103] Abdelaziz, S., Zekry, A., Shaker, A., & Abouelatta, M. (2020). Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS device simulation. *Optical materials*, 101, 109738.
- [104] Huang, C. H., & Chuang, W. J. (2015). Dependence of performance parameters of CdTe solar cells on semiconductor properties studied by using SCAPS-1D. *Vacuum*, 118, 32-37.
- [105] Mohottige, R. N., & Vithanage, S. P. K. (2021). Numerical simulation of a new device architecture for CIGS-based thin-film solar cells using 1D-SCAPS simulator. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 407, 113079.
- [106] Duan, H., Wang, D., & Li, Y. (2015). Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5778-5792.
- [107] Vorobyev, A., Sedov, Y., Bespalova, P., Shakhmin, A., Kondrateva, A., Gabdullin, P., ... & Mishin, M. (2020). Controlled formation of iron oxide nanoparticles by pulse-modulated RF discharge at atmospheric pressure. *Materials Today: Proceedings*, 30, 417-421.
- [108] Edison, T. N. J. I., Atchudan, R., & Lee, Y. R. (2019). Facile synthesis of carbon encapsulated RuO<sub>2</sub> nanorods for supercapacitor and electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(4), 2323-2329.
- [109] Ranjitha, A., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Balasundaraprabhu, R., & Agilan, S. (2013). Effect of annealing temperature on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating method. *Optik*, 124(23), 6201-6204.

- [110] Edison, T. J. I., & Sethuraman, M. G. (2012). Instant green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia chebula fruit extract and evaluation of their catalytic activity on reduction of methylene blue. *Process Biochemistry*, 47(9), 1351-1357.
- [111] Anirudh, K. V. S., Bottu, M. V., & Sarvamangala, D. (2018). Production of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by green and chemical synthesis—a short review. *Int J Sci Eng Res*, 9(11), 1633-1648.
- [112] Edmundson, M. C., Capeness, M., & Horsfall, L. (2014). Exploring the potential of metallic nanoparticles within synthetic biology. *New biotechnology*, 31(6), 572-578.
- [113] Salata, O. V. (2004). Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1), 1-6.
- [114] Bhainsa, K. C., & D'souza, S. F. (2006). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus Aspergillus fumigatus. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 47(2), 160-164.
- [115] Song, J. Y., & Kim, B. S. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and biosystems engineering*, 32(1), 79-84.
- [116] Subhapriya, S., & Gomathipriya, P. (2018). Green synthesis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles by Trigonella foenum-graecum extract and its antimicrobial properties. *Microbial pathogenesis*, 116, 215-220.
- [117] Srinivasan, M., Venkatesan, M., Arumugam, V., Natesan, G., Saravanan, N., Murugesan, S., ... & Pugazhendhi, A. (2019). Green synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub> NPs) using Sesbania grandiflora and evaluation of toxicity in zebrafish embryos. *Process Biochemistry*, 80, 197-202.
- [118] Thakur, B. K., Kumar, A., & Kumar, D. (2019). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using Azadirachta indica leaf extract and evaluation of their antibacterial activity. *South African Journal of Botany*, 124, 223-227.
- [119] Singh, S., Maurya, I. C., Tiwari, A., Srivastava, P., & Bahadur, L. (2022). Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using Citrus limon juice extract as a bio-capping agent for enhanced performance of dye-sensitized solar cells. *Surfaces and Interfaces*, 28, 101652.
- [120] Santhoshkumar, T., Rahuman, A. A., Jayaseelan, C., Rajakumar, G., Marimuthu, S., Kirthi, A. V., ... & Kim, S. K. (2014). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using Psidium guajava extract and its antibacterial and antioxidant properties. *Asian Pacific journal of tropical medicine*, 7(12), 968-976.

- [121] Marimuthu, S., Rahuman, A. A., Jayaseelan, C., Kirthi, A. V., Santhoshkumar, T., Velayutham, K., ... & Rao, K. V. B. (2013). Acaricidal activity of synthesized titanium dioxide nanoparticles using *Calotropis gigantea* against *Rhipicephalus microplus* and *Haemaphysalis bispinosa*. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 6(9), 682-688.
- [122] Varghese, R. J., Zikalala, N., & Oluwafemi, O. S. (2020). Green synthesis protocol on metal oxide nanoparticles using plant extracts. In *Colloidal metal oxide nanoparticles* (pp. 67-82). Elsevier.
- [123] Ganesan, S., Babu, I. G., Mahendran, D., Arulselvi, P. I., Elangovan, N., Geetha, N., & Venkatachalam, P. (2016). Green engineering of titanium dioxide nanoparticles using *Ageratina altissima* (L.) King & HE Robines. medicinal plant aqueous leaf extracts for enhanced photocatalytic activity. *Ann. Phytomed*, 5(2), 69-75.
- [124] Ambika, S., & Sundrarajan, M. (2016). [EMIM] BF<sub>4</sub> ionic liquid-mediated synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Vitex negundo* Linn extract and its antibacterial activity. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 986-992.
- [125] Jalill, R. D. A., Nuaman, R. S., & Abd, A. N. (2016). Biological synthesis of Titanium Dioxide nanoparticles by *Curcuma longa* plant extract and study its biological properties. *World Scientific News*, 2(49), 204-222.
- [126] Sunny, N. E., Mathew, S. S., Chandel, N., Saravanan, P., Rajeshkannan, R., Rajasimman, M., ... & Kumar, S. V. (2022). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using plant biomass and their applications-A review. *Chemosphere*, 134612.
- [127] Rajakumar, G., Rahuman, A. A., Roopan, S. M., Khanna, V. G., Elango, G., Kamaraj, C., ... & Velayutham, K. (2012). Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91, 23-29.
- [128] Madadi, Z., Soltanieh, M., Bagheri Lotfabad, T., & Sohrabi Nazari, B. (2019). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles with *Glycyrrhiza glabra* and their photocatalytic activity. *Asian Journal of Green Chemistry*, 4(3), 256-268.
- [129] Nabi, G., Raza, W., & Tahir, M. B. (2020). Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticle using cinnamon powder extract and the study of optical properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(4), 1425-1429.



- [130] Jeetu Dubey, Ajay Singh (2019). Green Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Extracts of Pomegranate Peels for Pharmaceutical Application, *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*, 9 (1), pp.85-87.
- [131] Kantheti, P., & Alapati, P. (2018). Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Ocimum basilicum* extract and its characterization.
- [132] Sundrarajan, M., & Gowri, S. (2011). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by *Nyctanthes arbor-tristis* leaves extract. *Chalcogenide Lett*, 8(8), 447-451.
- [133] Hariharan, D., Srinivasan, K., & Nehru, L. C. (2017). Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *cynodon dactylon* leaf extract for antibacterial and anticancer (A549 Cell Lines) Activity. *Journal of Nanomedicine Research*, 5(6), 1-5.
- [134] Ahmad, W., Jaiswal, K. K., & Soni, S. (2020). Green synthesis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles by using *Mentha arvensis* leaves extract and its antimicrobial properties. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50(10), 1032-1038.
- [135] Kharissova, O. V., Dias, H. R., Kharisov, B. I., Pérez, B. O., & Pérez, V. M. J. (2013). The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 31(4), 240-248.
- [136] Sedaghat, S., & Omid, S. (2019). Batch process biosynthesis of silver nanoparticles using *Equisetum arvense* leaf extract. *Bioinspired, Biomimetic And Nanobiomaterials*, 8(3), 190-197.
- [137] Tissue, B. M. (2012). Ultraviolet and visible absorption spectroscopy. *Characterization of Materials.spectrophotometry uv vis*
- [138] Light, V., & Rays, G. (2005). The Electromagnetic Spectrum.
- [139] Passos, M. L., & Saraiva, M. L. M. (2019). Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. *Measurement*, 135, 896-904.
- [140] Dharma, J., Pisal, A., & Shelton, C. (2009). Simple method of measuring the band gap energy value of TiO<sub>2</sub> in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer. *Application Note Shelton, CT: PerkinElmer*, 1-4.
- [141] Hardesty, J. H., & Attili, B. (2010). Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An important analytical technique in chemistry. *Collin College, Department of Chemistry*.

- [142] Abdullahi, S. S., Güner, S., Musa, Y. K. I. M., Adamu, B. I., & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *NAMP J*, 35, 241-246.
- [143] Frei, R. W. (2019). *Diffuse Reflectance Spectroscopy Environmental Problem Solving*. CRC press.
- [144] Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.
- [145] Zhang, W. B. (2012). Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6048-6058.
- [146] Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y., & Fleschin, S. (2011). Recent applications of fourier transform infrared spectrophotometry in herbal medicine analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46(4), 251-260.
- [147] N. Birkner, Q. Wang, (2019). How an FTIR Spectrometer Operates, 1-7.
- [148] Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization* (pp. 3-29). Elsevier.
- [149] Das, R. S., & Agrawal, Y. K. (2011). Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications. *Vibrational spectroscopy*, 57(2), 163-176.
- [150] Wang, X., Liu, G., Hu, R., Cao, M., Yan, S., Bao, Y., & Ren, B. (2022). Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy. In *Principles and Clinical Diagnostic Applications of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (pp. 1-32). Elsevier.
- [151] Ferraro, J. R. (2003). *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier.
- [152] Cervellino, A., Frison, R., Masciocchi, N., & Guagliardi, A. (2016). X-ray powder diffraction characterization of nanomaterials. In *X-ray and neutron techniques for nanomaterials characterization* (pp. 545-608). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [153] Borisov, S. V., & Podberezskaya, N. V. (2012). X-ray diffraction analysis: A brief history and achievements of the first century. *Journal of Structural Chemistry*, 53(1).
- [154] Sivia, D. S. (2011). *Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users*. Oxford University Press.

- [155] Ameh, E. S. (2019). A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 105(7), 3289-3302.
- [156] Jacob, R., Nair, H. G., & Isac, J. (2015). Structural and morphological studies of nano-crystalline ceramic BaSr<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiO<sub>4</sub>. *international Letters of chemistry, physics and Astronomy*, 41, 100-117.
- [157] Fultz, B., & Howe, J. (2013). Neutron Scattering. In *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (pp. 117-144). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [158] Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. (2022). X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, 12(2), 205.
- [159] Lamas, D. G., de Oliveira Neto, M., Kellermann, G., & Craievich, A. F. (2017). X-ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials. In *Nanocharacterization techniques* (pp. 111-182). William Andrew Publishing.
- [160] Holton, J. M., & Frankel, K. A. (2010). The minimum crystal size needed for a complete diffraction data set. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 66(4), 393-408.
- [161] Prev y, P. S. (2000). X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of thermal spray technology*, 9(3), 369-376.
- [162] Kwan, W. H., Cheah, C. B., Ramli, M., & Chang, K. Y. (2018). Alkali-resistant glass fiber reinforced high strength concrete in simulated aggressive environment. *Materiales de Construcci n*, 68(329), e147-e147.
- [163] Moro, D., Ulian, G., & Valdr , G. (2021). SEM-EDS nanoanalysis of mineral composite materials: A Monte Carlo approach. *Composite Structures*, 259, 113227.
- [164] N meth, P., Ferraris, G., Radn czi, G., & Ageeva, O. A. (2005). TEM and X-ray study of syntactic intergrowths of epistolite, murmanite and shkatulkalite. *The Canadian Mineralogist*, 43(3), 973-987.
- [165] Ritchie, N. W. (2009). Spectrum simulation in DTSA-II. *Microscopy and Microanalysis*, 15(5), 454-468.

- [166] INC, K. I., & Making, I. V. (2007). CV Measurements on Solar/Photovoltaic Cells Using the model 4200-SCS semiconductor Characterization System. Application note series, (2876)
- [167] Luque, A., & Hegedus, S. (Eds.). (2011). Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley & Sons.
- [168] Shah, A., & Shah, A. V. (2010). *Thin-film silicon solar cells*. EPFL press.
- [169] Tang, S. Y., Bourne, R. A., Smith, R. L., & Poliakoff, M. (2008). The 24 principles of green engineering and green chemistry: "IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY". *Green Chemistry*, 10(3), 268-269.
- [170] Atawodi, S. E., Atawodi, J. C., Pfundstein, B., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., & Owen, R. (2011). Assessment of the polyphenol components and in vitro antioxidant properties of *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & Perry. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural & Food Chemistry*, 10(3).
- [171] Gülçin, İ. (2011). Antioxidant activity of eugenol: A structure–activity relationship study. *Journal of medicinal food*, 14(9), 975-985.
- [172] Parlinska-Wojtan, M., Depciuch, J., Fryc, B., & Kus-Liskiewicz, M. (2018). Green synthesis and antibacterial effects of aqueous colloidal solutions of silver nanoparticles using clove eugenol. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4276.
- [173] Batiha, G. E. S., Beshbishy, A. M., El-Mleeh, A., Abdel-Daim, M. M., & Devkota, H. P. (2020). Traditional uses, bioactive chemical constituents, and pharmacological and toxicological activities of *Glycyrrhiza glabra* L.(Fabaceae). *Biomolecules*, 10(3).
- [174] Arya, S. S., Sharma, M. M., Das, R. K., Rookes, J., Cahill, D., & Lenka, S. K. (2019). Vanillin mediated green synthesis and application of gold nanoparticles for reversal of antimicrobial resistance in *Pseudomonas aeruginosa* clinical isolates. *Heliyon*, 5(7), e02021.
- [175] Cortés-Rojas, D. F., de Souza, C. R. F., & Oliveira, W. P. (2014). Clove (*Syzygium aromaticum*): a precious spice. *Asian Pacific journal of tropical biomedicine*, 4(2), 90-96.
- [176] Nassar, M. I., Gaara, A. H., El-Ghorab, A. H., Farrag, A., Shen, H., Huq, E., & Mabry, T. J. (2007). Chemical constituents of clove (*Syzygium aromaticum*, Fam. Myrtaceae) and their antioxidant activity. *Revista Latinoamericana de Química*, 35(3), 47.

- [177] El Ghallab, Y., Al Jahid, A., Jamal Eddine, J., Ait Haj Said, A., Zarayby, L., & Derfoufi, S. (2020). *Syzygium aromaticum* L.: Phytochemical investigation and comparison of the scavenging activity of essential oil, extracts and eugenol. *Advances in Traditional Medicine*, 20(2), 153-158.
- [178] Xiao, C., Li, H., Zhao, Y., Zhang, X., & Wang, X. (2020). Green synthesis of iron nanoparticle by tea extract (polyphenols) and its selective removal of cationic dyes. *Journal of Environmental Management*, 275, 111262.
- [179] Roychoudhury, S., Agarwal, A., Virk, G., & Cho, C. L. (2017). Potential role of green tea catechins in the management of oxidative stress-associated infertility. *Reproductive biomedicine online*, 34(5), 487-498.
- [180] Bharti, R., & Singh, B. (2020). Green tea (*Camellia assamica*) extract as an antioxidant additive to enhance the oxidation stability of biodiesel synthesized from waste cooking oil. *Fuel*, 262, 116658.
- [181] Razavi, S. M., Zahri, S., Zarrini, G., Nazemiyeh, H., & Mohammadi, S. (2009). Biological activity of quercetin-3-O-glucoside, a known plant flavonoid. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 35(3), 376-378.
- [182] Mimica-Dukic, N., Simin, N., Cvejic, J., Jovin, E., Orcic, D., & Bozin, B. (2008). Phenolic compounds in field horsetail (*Equisetum arvense* L.) as natural antioxidants. *Molecules*, 13(7), 1455-1464.
- [183] Alegria, E. C., Ribeiro, A. P., Mendes, M., Ferraria, A. M., Rego, A. M. B. D., & Pombeiro, A. J. (2018). Effect of phenolic compounds on the synthesis of gold nanoparticles and its catalytic activity in the reduction of nitro compounds. *Nanomaterials*, 8(5), 320.
- [184] Bordbar, M., & Mortazavimanesh, N. (2017). Green synthesis of Pd/walnut shell nanocomposite using *Equisetum arvense* L. leaf extract and its application for the reduction of 4-nitrophenol and organic dyes in a very short time. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 4093-4104.
- [185] Sheikh-Mohseni, M. H., Sedaghat, S., Derakhshi, P., & Safekordi, A. (2020). Green bio-synthesis of Ni/montmorillonite nanocomposite using extract of *Allium jesdianum* as the nano-catalyst for electrocatalytic oxidation of methanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(10), 2555-2565.
- [186] Clayton, K. N., Salameh, J. W., Wereley, S. T., & Kinzer-Ursem, T. L. (2016). Physical characterization of nanoparticle size and surface modification using particle scattering diffusometry. *Biomicrofluidics*, 10(5), 054107.

- [187] Bhat, M. N., Singh, B., Surmal, O., Singh, B., Shivgotra, V., & Musarella, C. M. (2021). Ethnobotany of the Himalayas: safeguarding medical practices and traditional uses of Kashmir regions. *Biology*, 10(9), 851.
- [188] Sheikh-Mohseni, M. H., Sedaghat, S., Derakhshi, P., & Safekordi, A. (2020). Green bio-synthesis of Ni/montmorillonite nanocomposite using extract of *Allium jesdianum* as the nano-catalyst for electrocatalytic oxidation of methanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(10), 2555-2565.
- [189] Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S., & Shanmugam, N. (2014). Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles—Synthesized via sol–gel route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 622-629.
- [190] Abbas, M. M., & RASHEED, M. (2021). Investigation of structural, Mechanical, Thermal and Optical Properties of Cu Doped TiO<sub>2</sub>. *Iraqi Journal of Physics*, 19(48), 1-9.
- [191] García-Gaytán, V., Bojórquez-Quintal, E., Hernández-Mendoza, F., Tiwari, D. K., Corona-Morales, N., & Moradi-Shakoorian, Z. (2019). Polymerized silicon (SiO<sub>2</sub>· nH<sub>2</sub>O) in *equisetum arvense*: potential nanoparticle in crops. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 64(1), 4298-4302.
- [192] Liu, B., & Hu, X. (2020). Hollow micro-and nanomaterials: synthesis and applications. In *Advanced nanomaterials for pollutant sensing and environmental catalysis* (pp. 1-38). Elsevier.
- [193] Imran Din, M., & Rani, A. (2016). Recent advances in the synthesis and stabilization of nickel and nickel oxide nanoparticles: a green adeptness. *International journal of analytical chemistry*, 2016.
- [194] Garcia-Castaneda, M. C., Castellanos-Aguila, J. E., Maury-Cuna, G. H. I., Olea-Amezcu, M. A., Escalante-Gomez, V. M., & Fuentes-Ramirez, R. (2021). A novel route to obtain TiO<sub>2</sub> nanoparticles using green synthesis with vanillin and *Bougainvillea glabra* Choisy extract. *Applied Nanoscience*, 11(3), 887-894.
- [195] Langford, J. I., & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, 11(2), 102-113.
- [196] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.

- [197] Lubas, M., Jasinski, J. J., Sitarz, M., Kurpaska, L., Podsiad, P., & Jasinski, J. (2014). Raman spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 867-871.
- [198] Salehi, B., Capanoglu, E., Adrar, N., Catalkaya, G., Shaheen, S., Jaffer, M., ... & Capasso, R. (2019). Cucurbits plants: A key emphasis to its pharmacological potential. *Molecules*, 24(10), 1854.
- [199] Jasinski, J. J., Lubas, M., Suchorab, K., Gawęda, M., Kurpaska, L., Brykala, M., ... & Jagielski, J. (2022). Qualitative and semi-quantitative phase analysis of TiO<sub>2</sub> thin layers by Raman imaging. *Journal of Molecular Structure*, 1260, 132803.
- [200] Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Catalysts*, 3(1), 36-73.
- [201] Yang, D., Liu, H., Zheng, Z., Yuan, Y., Zhao, J. C., Waclawik, E. R., ... & Zhu, H. (2009). An efficient photocatalyst structure: TiO<sub>2</sub> (B) nanofibers with a shell of anatase nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 131(49), 17885-17893.
- [202] Rodríguez-Jiménez, R. A., Panecatí-Bernal, Y., Carrillo-López, J., Méndez-Rojas, M. Á., Romero-López, A., Pacio-Castillo, M., ... & Alvarado, J. (2021). Influence of Ethanolic Plant Extracts on Morphology and Size Distribution of Sol-Gel Prepared TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *ChemistrySelect*, 6(16), 3958-3968.
- [203] Ma, C., Shi, C., Lv, K., Ying, C., Fan, S., & Yang, Y. (2019). Gradient-band-gap strategy for efficient solid-state PbS quantum-dot sensitized solar cells. *Nanoscale*, 11(17), 8402-8407.
- [204] Saeed, F., Tauqeer, H. A., Idrees, A., Ali, M. Z., Raza, A., & Khan, M. A. (2021, March). Buffer layered PbS colloidal quantum dot solar cell with enhanced efficiency. In *2021 4th International Conference on Energy Conservation and Efficiency (ICECE)* (pp. 1-5). IEEE.
- [205] Sharma, A., Yadav, R. S., & Pandey, B. P. (2019). Performance analysis of PbS colloidal quantum dot solar cell at different absorption coefficient. *J. Energy Environ. Sustain*, 7, 32-35.
- [206] Bharti, R. K., Sahu, A., & Alam, U. (2020, February). Numerical simulation of PbS-EDT quantum dot solar cell with different buffer layers. In *2020 International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICE3)* (pp. 565-567). IEEE.

- [207] Liu, X., Cheng, H., Fu, F., Huang, W., Zuo, H., Yan, L., & Li, L. (2016). Fabrication of PbS quantum dots decorated ZnO nanorod arrays on Zn substrate and their visible light photocatalytic application. *Materials Letters*, 179, 134-137.
- [208] Nakanishi, A., Takiguchi, Y., & Miyajima, S. (2016). Device simulation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/heterojunction crystalline silicon monolithic tandem solar cells using an n-type a-Si: H/p-type  $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{O}_x$ : H tunnel junction. *physica status solidi (a)*, 213(7), 1997-2002.
- [209] Zhang, X., Santra, P. K., Tian, L., Johansson, M. B., Rensmo, H., & Johansson, E. M. (2017). Highly efficient flexible quantum dot solar cells with improved electron extraction using MgZnO nanocrystals. *ACS nano*, 11(8), 8478-8487.
- [210] Pandey, R., Khanna, A., Singh, K., Patel, S. K., Singh, H., & Madan, J. (2020). Device simulations: Toward the design of > 13% efficient PbS colloidal quantum dot solar cell. *Solar Energy*, 207, 893-902.
- [211] Chen, W., Guo, R., Tang, H., Wienhold, K. S., Li, N., Jiang, Z., ... & Müller-Buschbaum, P. (2021). Operando structure degradation study of PbS quantum dot solar cells. *Energy & Environmental Science*, 14(6), 3420-3429.
- [212] Bhardwaj, S., Pal, A., Chatterjee, K., Rana, T. H., Bhattacharya, G., Roy, S. S., ... & Biswas, S. (2018). Enhanced efficiency of PbS quantum dot-sensitized solar cells using plasmonic photoanode. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(7), 1-16.
- [213] Dissanayake, M. A. K. L., Liyanage, T., Jaseetharan, T., Senadeera, G. K. R., & Dassanayake, B. S. (2020). Effect of PbS quantum dot-doped polysulfide nanofiber gel polymer electrolyte on efficiency enhancement in CdS quantum dot-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. *Electrochimica Acta*, 347, 136311.
- [214] Rosiles-Perez, C., Serrano-Estrada, M. A., Sidhik, S., Alatorre-Ordaz, A., Torres-Castro, A., Vallejo, M. A., ... & López-Luke, T. (2020). Synthesis of high quality PbS colloidal quantum dots by ultrasonic bath as photosensitizers in a TiO<sub>2</sub> solar cell. *Journal of Solid State Chemistry*, 292, 121720.
- [215] Zhou, R., Huang, Y., Wan, L., Niu, H., Ji, F., & Xu, J. (2017). Constructing aligned single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanorod array photoelectrode for PbS quantum dot-sensitized solar cell with high fill factor. *Journal of Alloys and Compounds*, 716, 162-170
- [216] Hyun, B. R., Zhong, Y. W., Bartnik, A. C., Sun, L., Abruna, H. D., Wise, F. W., ... & Borrelli, N. F. (2008). Electron injection from colloidal PbS quantum dots into titanium dioxide nanoparticles. *ACS nano*, 2(11), 2206-2212.



- [217] Jeong, Y. J., Jang, J., Song, J. H., Choi, H., Jeong, S., & Baik, S. J. (2015). Charge transport characterization of PbS quantum dot solids for high efficiency solar cells. *Journal of the Optical Society of Korea*, 19(3), 272-276.