



*"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"*

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA
Maestría en Ciencias en Electrónica**

Preparación y Optimización de TiO_2 y $TiO_2:Er$ Nanoestructurado para Celdas Grätzel

Tesis que presenta:

Ing. Arturo III Espinoza Duarte

Para obtener el Título de

Maestro en Ciencias en Electrónica

Directora de tesis

Dra. Ana Lilia Leal Cruz

Codirector de tesis

Dr. Armando Gregorio Rojas Hernández

Hermosillo, Sonora

Enero 2019

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

En este trabajo de tesis quiero agradecer profundamente el apoyo de mi madre y de mi compañera Janneth que me alentaron siempre a seguir en marcha con este proyecto de principio a fin, las quiero mucho.

Al Church que siempre me dio amor y me acompañó.

A mis directores de tesis que estuvieron siempre atentos del avance en el proyecto de tesis y me ayudaron con el tema cuando lo necesité.

También agradezco a la Universidad de Sonora por el apoyo administrativo y las prestaciones de sus instalaciones, donde cursé con gusto el posgrado en maestría en ciencias en electrónica del departamento de investigación en física, división de ciencias exactas y naturales.

Por último, agradezco al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante el curso de este posgrado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Eficiencias obtenidas a través del tiempo de celdas solares de la tercera y cuarta generación.....	18
Figura 2. a) Esquema de diseño moderno de una celda solar Grätzel y b) Transporte de cargas en una celda Grätzel.	20
Figura 3. Circuito equivalente de una celda Grätzel.	22
Figura 4. Bandas de conducción y valencia de un conductor (a), un aislante (b) y un semiconductor (c).	24
Figura 5. Estructuras cristalinas para los diferentes tipos de semiconductores.....	26
Figura 6. Estructuras cristalinas del TiO ₂ : Anatasa (tetragonal), Rutilo (tetragonal) y Brookita (ortorrómbica).	27
Figura 7. Proceso de solvatación de Ti en una solución acuosa ácida (HF).	36
Figura 8. Soluciones de color lechoso después de mezclar las soluciones de titanio con los medios orgánicos.	38
Figura 9. Pasos del proceso de síntesis de TiO ₂ y TiO ₂ :Er por el método SPO.	40
Figura 10. Esquema estructural de electrodo de trabajo de una celda Grätzel. Vista lateral (a) e isométrica (b).	41
Figura 11. Microscopio electrónico FESEM JEOL modelo JSM-7800F.....	43
Figura 12. Equipo DRX PANalytical model empyrean.....	44
Figura 13. Espectrómetro UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 19.....	45
Figura 14. Equipo de mediciones de curvas I-V Keithley 2400 SourceMeter.....	46

Figura 15. Resultados de MEBEC de partículas de TiO ₂ intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 (a y b) y 1:2 (c y d) en acetona.	47
Figura 16. Resultados de MEBEC de partículas de TiO ₂ intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 (a y b) y 1:2 (c y d) en etanol.	48
Figura 17. Resultados de MEBEC de partículas de TiO ₂ intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 (a y b) y 1:2 (c y d) en isopropanol.	49
Figura 18. Espectro de EDS representativo de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 y 1:2 en tres medios orgánicos.	50
Figura 19. Resultados de DRX de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos. Las fases tetragonal (T) y monoclinico (M) corresponden al TiO ₂	51
Figura 20. Caracterización óptica de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos diferentes. a) Absorbancia, b) Transmitancia, c) Ancho de banda prohibida.	53
Figura 21. Ancho de banda prohibida contra tamaño de cristalita.	55
Figura 22. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er 0.5 (a), 1.0 (b), 2.5 (c) y 5.0 (d) % at con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 acetona.	56
Figura 23. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er 0.5 (a), 1.0 (b), 2.5 (c) y 5.0 (d) % at con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en etanol.	57
Figura 24. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er 0.5 (a), 1.0 (b), 2.5 (c) y 5.0 (d) % at con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en isopropanol.	58

Figura 25. Espectro de EDS representativo de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er (0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at Er) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos.	59
Figura 26. Resultados de DRX de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos. Las fases Anatasa (A) y Brookita (B) corresponden al TiO ₂	60
Figura 27. Comportamiento del tamaño de cristalita con respecto a la concentración de Er (%at) en las partículas de TiO ₂ :Er obtenidas en los tres medios orgánicos.	62
Figura 28. Resultados de absorbancia (a), transmitancia (b) y ancho de banda prohibida óptico (c) de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) obtenidas en acetona con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1.	63
Figura 29. Resultados de la caracterización óptica de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00 % at) obtenidas en etanol con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1.	66
Figura 30. Resultados de la caracterización óptica de partículas nanoestructuradas de TiO ₂ :Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00 % at) obtenidas en isopropanol con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1.	68
Figura 31. Comportamiento del ancho de banda prohibida con respecto a la concentración de Er (% at) en tres medios orgánicos diferentes.	69
Figura 32. Curvas I-V en oscuridad (ID) y bajo iluminación (IL) de los electrodos de trabajo usando clorofila y contraelectrodos de grafito y plata.	70
Figura 33. Curvas I-V en oscuridad (ID) y bajo iluminación (IL) de los electrodos de trabajo usando clorofila/moras y contraelectrodos de grafito y plata.	71

Figura 34. Valores de resistencia de los electrodos de trabajo de una celda Grätzel.
ITO/TiO₂/clorofila (CC1, CC2, CAg1 y CAg2) e ITO/TiO₂/clorofila-mora
(CMC1, CMC2, CMAg1 y CMAg2). 72

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Diseño factorial (3^3) para la síntesis y optimización de TiO_2 por SPO.....	37
Tabla II. Muestras procesadas de TiO_2 extrínseco variando el tipo de solvente y concentración de Er% at.....	39
Tabla III. Tamaño promedio de cristalita de TiO_2 intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos diferentes.....	52
Tabla IV. Ancho de banda prohibida óptico de las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco en función de los tres medios orgánicos.....	54
Tabla V. Tamaño de cristalita de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ conforme al medio orgánico y concentración de impureza de Er.....	61
Tabla VI. Valores de ancho de banda prohibida de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas en medio orgánico acetona en función de la concentración de Er.....	65
Tabla VII. Valores de ancho de banda prohibida de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas en medio orgánico etanol en función de la concentración de Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at).....	67
Tabla VIII. Valores de ancho de banda prohibida de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas en medio orgánico isopropanol en función de la concentración de Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at).....	69
Tabla IX. Resultados de resistencia en iluminación y oscuridad de los electrodos de trabajo con dos tipos de colorante y contraelectrodos.....	73

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

RESUMEN	10
1 INTRODUCCIÓN	11
2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	14
2.1 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE (CELDAS GRÄTZEL).....	17
2.1.1 CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DE CELDA GRÄTZEL.....	21
2.2 SEMICONDUCTORES.....	23
2.2.1 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS.....	25
2.2.2 SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS	25
2.3 DIÓXIDO DE TITANIO	26
2.4 METODOS DE SINTESIS DE TiO ₂ INTRÍNSECO E IMPURIFICADO PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN CELDAS GRÄTZEL	28
2.5 JUSTIFICACIÓN	30
3 OBJETIVOS Y METAS	33
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	33
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3.3 METAS	34
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
4.1 MATERIALES.....	35
4.2 MÉTODOS	36
4.2.1 PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE TiO ₂ Y TiO ₂ :Er	36
4.2.2 IMPLEMENTACIÓN DE TIO ₂ INTRÍNSECO EN ELECTRODOS DE TRABAJO PARA CELDAS GRÄTZEL.....	40

4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ESTRUCTURAL, ÓPTICA Y ELÉCTRICA.....	42
4.3.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (MEBEC/EDS)	42
4.3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	43
4.3.3	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).....	44
4.3.4	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA (CURVAS I-V).....	46
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
5.1	CARACTERIZACIÓN DE TiO ₂ INTRÍNSECO	47
5.1.1	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS	47
5.1.2	CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y FASES OBTENIDAS	51
5.1.3	COMPORTAMIENTO ÓPTICO Y ANCHO DE BANDA PROHIBIDA	53
5.2	CARACTERIZACIÓN DE TiO ₂ :Er (EXTRÍNSECO)	56
5.2.1	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS	56
5.2.2	CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y FASES OBTENIDAS	60
5.2.3	COMPORTAMIENTO ÓPTICO Y ANCHO DE BANDA PROHIBIDA	63
5.3	COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO DESARROLLADOS	70
6	CONCLUSIONES	74
7	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTURO.....	76
8	REFERENCIAS.....	77

RESUMEN

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material semiconductor que ha sido objeto de investigación en recientes años debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, así como su alta estabilidad fotoquímica. Se sabe que dichas propiedades están fuertemente ligadas a múltiples factores como al método de síntesis utilizado y a las condiciones de procesamiento establecidas, como también a la impurificación del material. En este sentido, el TiO_2 ha sido utilizado en áreas como fotocátalisis, biología y electrónica. Específicamente en el área de electrónica, el TiO_2 ha generado grandes avances en el diseño y desarrollo de celdas fotovoltaicas, como las celdas Grätzel. En el presente trabajo de tesis, se obtuvieron partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco e impurificado con erbio (Er) a temperatura ambiente por un método sencillo denominado Solvo-Precipitación Orgánica (SPO). Para establecer los parámetros de síntesis y realizar las caracterizaciones de los materiales resultantes, se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo/espectroscopia dispersiva de rayos-X (MEBEC/EDS), difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Por otro lado, los materiales resultantes de TiO_2 intrínseco, se implementaron en el desarrollo de heteroestructuras para electrodos de trabajo basados en ITO/ TiO_2 /colorante (clorofila y clorofila/moras) y se caracterizaron por medio de mediciones eléctricas para obtener curvas I-V e identificar las estructuras más apropiadas para el diseño y el desarrollo de celdas Grätzel.

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales funcionales basados en cerámicos y metales son de vital importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías en el campo de la tecnología electrónica. En dicho campo, los metales suelen ser usados como contactos o electrodos, mientras que los materiales cerámicos se emplean como aislantes (eléctricos y térmicos) y semiconductores.¹ Específicamente en el diseño y desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, la incorporación de nuevos materiales semiconductores nanoestructurados ha generado avances significativos en el desempeño de celdas fotovoltaicas y han permitido incrementar los valores de sus eficiencias que, en un futuro, las recientes generaciones de celdas fotovoltaicas podrán competir con las eficiencias alcanzadas en celdas comerciales basadas en silicio (mono y policristalino).²⁻⁴ En este sentido, la implementación de óxidos metálicos semiconductores ha generado un área de oportunidad para el desarrollo de celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés), también conocidas como celdas Grätzel. En este tipo de celdas, el uso de óxido de titanio (TiO_2) permite abarcar un rango más amplio del espectro electromagnético, ya que se aprovechan las propiedades de absorción del TiO_2 en el rango ultravioleta (UV) y de los colorantes en el rango visible. Lo cual, permite alcanzar eficiencias arriba del 15% y de acuerdo a las predicciones teóricas es posible lograr eficiencias superiores (46%) modificando los colorantes, el electrolito, los pares redox, las configuraciones de celdas, los contra electrodos y los fotoánodos (electrodos de trabajo).³⁻¹² Para la fabricación de fotoánodos se ha trabajado con perovskitas y óxidos, de los cuales destacan óxidos como el óxido de zinc (ZnO), el óxido de estaño (SnO_2) y el TiO_2 .¹³⁻¹⁵ De los óxidos mencionados, el óxido de titanio se ha convertido en un material atractivo, ya que es biocompatible y combina un excelente desempeño óptico y eléctrico con propiedades químicas y estabilidad térmica requeridas en el diseño y desarrollo de celdas solares Grätzel. Dichas características dependen directamente del método y de los parámetros de procesamiento empleados para la síntesis y crecimiento del TiO_2 . Por lo tanto, es importante modular las propiedades del TiO_2 variando los parámetros de procesamiento de las técnicas existentes y/o desarrollando nuevas técnicas de procesamiento que permitan la fabricación selectiva y uniforme de

nanoesferas monodispersas para lograr mejores rendimientos en celdas solares. En el diseño y desarrollo de celdas solares, uno de los retos principales es la generación de nuevos materiales funcionales a partir de metodologías de síntesis fáciles que empleen elementos de poco o nulo impacto ambiental y que permitan mejorar la eficiencia. El TiO_2 se ha obtenido por diferentes métodos en forma de nanoestructuras y de películas delgadas. Sin embargo, un desafío importante es evitar la formación de mezclas de polimorfos del TiO_2 , ya que durante el procesamiento se obtienen combinaciones de los diferentes polimorfos (Anatasa, Rutilo, Brookita y/o fases intermedias). Lo anterior, está asociado a efectos negativos en el desempeño de las celdas Grätzel, debido a la captura de los portadores de carga que promueve los procesos de recombinación por las diferentes estructuras de bandas entre las fases.³ Cabe mencionar que los métodos más empleados para la obtención de nanopartículas de TiO_2 requieren de un post-tratamiento térmico para conseguir los materiales en forma cristalina, ya que se presentan en forma amorfa después de la síntesis. En este sentido, para que el TiO_2 se obtenga en forma cristalina es necesario usar temperaturas de recocido en el rango de 300°C a 1200°C , lo que resulta en un incremento del tamaño de partícula y la formación de mezclas de polimorfos de TiO_2 que incidirá directamente en el desempeño óptico y eléctrico del semiconductor en la celda Grätzel.^{9,16-18} Aunado a lo anterior, el TiO_2 cuenta con un ancho de banda prohibida (*band gap* E_g) relativamente alto que lo convierte en un material fotosensible en el rango ultravioleta del espectro electromagnético y de acuerdo con diferentes estudios es posible modular la eficiencia de absorción de fotones en el rango visible si se evita la formación de mezclas de polimorfos, se agregan colorantes que absorban en el rango visible y/o se incorporen impurezas al TiO_2 . El dopado o incorporación de impurezas en materiales huéspedes como el TiO_2 resulta en la formación de sistemas huésped (host)-impurezas más afines que derivan en una amplia gama de materiales con distintas propiedades ópticas y eléctricas de acuerdo con el tipo de impureza utilizada (metales y no-metales).^{3,10,19-23} En algunos estudios, se ha encontrado que impurificar el TiO_2 con erbio (Er) introduce bandas de energía intermedias entre las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 que promueven los procesos conocidos como *Up-Conversion*, facilitando los mecanismos de transporte de electrones que

permiten incrementar la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) y la eficiencia de fotocorriente inducida (IPCE, por sus siglas en inglés) en las celdas Grätzel. También es posible reducir la resistividad del TiO_2 y la recombinación que se asocia a un incremento en los valores de J_{sc} y en el voltaje en circuito abierto (V_{oc}). Simultáneamente, se puede lograr un cambio negativo del potencial de banda plana (V_{FB}) que también incide en el incremento del V_{oc} .²⁴⁻²⁷ Con base en lo antes mencionado y dadas las propiedades y las ventajas que presenta el TiO_2 intrínseco e impurificado para el diseño y el desarrollo de celdas Grätzel, así como, las áreas de oportunidad identificadas en la literatura para contribuir al desarrollo de celdas más eficientes, en el presente trabajo de tesis se tiene como objetivo diseñar y desarrollar partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco e impurificado con Er a baja temperatura para su potencial implementación en el desarrollo de celdas Grätzel. Para ello, se desarrolló un método sencillo a temperatura ambiente que se denominará Solvo-Precipitación Orgánica o SPO, por sus siglas. Posteriormente, los materiales resultantes, esferas nanoestructuradas de TiO_2 , se implementaron en el desarrollo de heteroestructuras para electrodos de trabajo basados en ITO/ TiO_2 /Colorante (clorofila y clorofila/mora) y se caracterizaron para su selección y futura aplicación en Celdas Grätzel. Por otra parte, para establecer los parámetros de síntesis y realizar la caracterización de los materiales resultantes se emplearon las técnicas de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo/espectroscopia dispersiva de rayos-X (MEBEC/EDS) y Difracción de Rayos-X (DRX), las cuales permiten conocer la morfología, la composición química elemental, las fases presentes y la estructura cristalina del TiO_2 intrínseco e impurificado con Er. También se hicieron caracterizaciones mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) para determinar el comportamiento óptico y el ancho de banda prohibida de los materiales resultantes. Finalmente, las heteroestructuras para electrodos de trabajo (ITO/ TiO_2 /Colorante con partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco) se sometieron a mediciones eléctricas para obtener curvas I-V e identificar las estructuras más apropiadas para el diseño y el desarrollo de celdas Grätzel.

2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, la demanda de energética se ha estado incrementando debido a que la mayor parte de la población mundial emplea energía para desarrollar sus necesidades básicas. Desde 1850, el uso global de fuentes fósiles (carbón, petróleo y gas) para la generación de energía ha aumentado considerablemente y domina el mercado en el suministro de energía. Lo cual, impacta negativamente en el medio ambiente debido al aumento de emisiones de dióxido de carbono (CO₂). Lo anterior, genera áreas de oportunidad para el desarrollo de tecnologías verdes de bajo o nulo impacto ambiental para generar energía.

El gran avance en el sector de investigación tecnológica ha dado lugar a varios métodos para producir energías limpias y renovables de bajo costo, utilizando fuentes naturales como: la biomasa, la bioenergía, el aire, el agua y el sol. Sin embargo, en el informe 2017 de la situación mundial de las energías renovables (GSR, por sus siglas en inglés)²⁸ se menciona que “la transición hacia el uso de renovables está en camino, pero está avanzando con más lentitud de lo que es posible o deseable” porque “para lograr que la transición energética se lleve a cabo, es necesario que los gobiernos tengan liderazgo político, por ejemplo, al eliminar los subsidios a los combustibles fósiles y la energía nuclear, al realizar inversiones en la infraestructura necesaria, y al establecer políticas y metas energéticas duras para los sectores de calentamiento, enfriamiento y transporte.” Por otro lado, en 2017 se rompió un nuevo récord en la aplicación global de energías renovables, destacando las energías eólica y fotovoltaica, que ahora están cerca de ser competitivas con la capacidad de generación energética proveniente de fuentes fósiles.²⁹

La tecnología solar contempla dos áreas: la energía térmica y la energía fotovoltaica. Siendo de interés para el presente trabajo la energía fotovoltaica, la cual emplea celdas solares para la generación de energía. Las celdas solares basan su funcionamiento en el efecto fotovoltaico, reconocido primeramente por A. E. Becquerel en 1839, que se define como la habilidad de un dispositivo electrónico de convertir la luz solar en electricidad para posteriormente almacenarla y usarla en un circuito eléctrico. Dicho

efecto, a su vez, está asociado al efecto fotoeléctrico, donde los fotones inciden (debido a la radiación solar o artificial) sobre la superficie de un material con energía mayor o igual a su ancho de banda prohibida y promueve la generación de pares electrón/hueco. Dichos pares electrón/hueco son utilizados en los dispositivos fotovoltaicos para la recolección y generación de energía.^{1,30-31}

Hoy día hay varios tipos de celdas solares que se han clasificado según el tipo de materiales y estructuras por generaciones:

- Primera generación (1G): Silicio monocristalino (Mono c-Si), silicio policristalino (Poly c-Si), silicio amorfo.

La tecnología de celdas solares más antigua, popular y eficiente son las celdas solares basadas en obleas delgadas de silicio (Mono c-Si). La primera celda solar basada en silicio (Si) fue desarrollada por *Bell Laboratories* en 1954 con una eficiencia del 6%. La producción comercial de esta tecnología empezó en 1963 por la *Sharp Corporation of Japan*. El Si es el segundo compuesto más abundante en la tierra, es por eso que es el semiconductor más estudiado y encuentra aplicaciones en celdas solares y otro tipo de dispositivos electrónicos. Sin embargo, la fabricación de Mono c-Si es costosa debido al proceso de purificación del material. Por otro lado, la fabricación de Poly c-Si y a-Si es menos costosa, pero presenta eficiencias menores al Mono c-Si. La mayor eficiencia alcanzada en una celda solar basada en Poly c-Si es de 21%.

- Segunda generación (2G): Silicio amorfo (a-Si y a-Si/c-Si), telurio de cadmio (CdTe) y seleniuro de galio cobre-indio (CIGS).

La segunda generación de celdas solares también es conocida como celdas solares de película delgada (*thin film solar cells*). Esta tecnología podría potencialmente proporcionar electricidad a menor costo que las celdas solares basadas en c-Si. Sin embargo, la tecnología desarrollada de la 1G cuenta con mayores eficiencias que la 2G. Las celdas solares de película delgada están compuestas de sucesivas capas

delgadas de semiconductores depositados en sustratos de vidrio, polímeros o metales. Hay pocas diferencias fundamentales entre las celdas solares de la 1G y la 2G ya que funcionan bajo el mismo principio de unión P-N. La diferencia más notable es el ancho de banda prohibida de los semiconductores usados en la 2G. Las celdas solares con mayor eficiencia dentro de esta generación son las CIGS con 21.6%; 21.4% para las celdas de CdTe y 11.8% para el a-Si.

- Tercera generación (3G): Celdas de Grätzel fotoelectroquímicas, Celdas solares poliméricas y Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

Debido al alto costo de las celdas solares de la 1G y la limitada disponibilidad de materiales, la toxicidad y las bajas eficiencias de la 2G emerge una tercera generación de celdas solares. Con la introducción de materiales orgánicos con propiedades fotovoltaicas, las celdas Grätzel han demostrado ventajas específicas sobre otros dispositivos por su potencial de bajo costo y alta absorción óptica. Este tipo de celdas separa los procesos de absorción de fotones de la generación de energía, usualmente comparado con el proceso de fotosíntesis de las plantas. Además, en esta generación los materiales propuestos son de gran variedad que van desde nanomateriales con diferentes morfologías, tintas solares, colorantes orgánicos, pares redox y plásticos conductores. Esta generación de celdas solares atiende al reto de generar menor impacto ambiental con los componentes que la conforman, así como mejorar la eficiencia y bajar su costo. Estudios recientes de cada componente por individual, han contribuido a reducir costos de producción y alcanzar un alto rendimiento de las celdas solares.

- Cuarta generación (4G): Cristales inorgánicos dentro de una matriz polimérica.

La 4G combina el bajo costo y la inmersión de polímeros de película delgada con la estabilidad del tiempo de vida de nanoestructuras inorgánicas con el propósito de mejorar las propiedades ópticas de los dispositivos fotovoltaicos: como la recolección

de energía en la sección transversal, la disociación de cargas y el transporte de cargas dentro del dispositivo.^{2,32}

Ya que el reto es generar dispositivos de bajo costo y que a su vez sean lo suficientemente eficientes para las nuevas demandas energéticas, además de reducir el impacto ambiental durante su fabricación y posterior desecho, en los últimos años gran parte de la comunidad científica ha puesto interés en el estudio de las celdas solares Grätzel, debido a las eficiencias que se ha alcanzado del 15% y la posibilidad de alcanzar las eficiencias teóricas del 32% para configuraciones típicas y hasta un 46% en celdas Grätzel tipo tándem.⁵ Dejando abierta la oportunidad de generar aportaciones en este tipo de celdas mediante la optimización de su desempeño haciendo variaciones en los materiales y estructuras utilizadas.

2.1 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE (CELDAS GRÄTZEL)

Como se menciona anteriormente, las celdas solares de la 3G emergen debido a la problemática del costo de producción de la 1G y la limitada disponibilidad de materiales, toxicidad y bajas eficiencias de la 2G. Cabe mencionar que las celdas Grätzel son producidas comercialmente hoy día. Sin embargo, estos dispositivos siguen en investigación implementando diferentes y nuevos materiales, técnicas de procesamiento y diseño.

La primera celda solar basada en colorantes fue desarrollada en los comienzos de 1970. Está basada en un semiconductor óxido formado entre un ánodo fotosensibilizado y un electrolito.³³ Una posterior versión de celdas que utiliza colorantes fue la celda solar conocida como celda Grätzel o DSSC, inventada por Michael Grätzel y Brian O'Regan en 1991, con una eficiencia de conversión de 7.12%. Después, Grätzel encontró que usando partículas nanoestructuradas de TiO_2 se incrementa el área de absorción del colorante a una mayor escala, desde el UV al infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), y su eficiencia arriba del 10% usando colorantes basados en rutenio (Ru).^{4,34} A través del estudio e implementación de diversos y

colorante a la banda de conducción del TiO_2 . Después, los electrones son transportados a través de la banda de conducción del TiO_2 hacia el contacto. El uso de colorantes con una amplia banda de absorción en conjunto con películas de óxidos nano-cristalinos permite la recolección de una larga fracción de la luz solar.³⁻⁴

Una celda solar Grätzel moderna contiene seis principales componentes que se enlistan y se muestra en la Figura 2a (de arriba hacia abajo). Además, se muestra el transporte de cargas en una celda Grätzel (Figura 2b):

- Vidrio recubierto de un conductor óxido transparente (TCO, por sus siglas en inglés). Los vidrios conductores más usados han sido el óxido de indio y estaño (ITO) y el óxido de indio y flúor (FTO).
- Capa bloqueadora de huecos (*Hole blocking layer*, HBL), es una capa continua de metal óxido que bloquea el paso de los huecos al TCO previniendo de un corto circuito en el dispositivo.
- Material transportador de electrones o foto-ánodo. Consiste en un metal óxido mesoporoso nanocristalino, generalmente TiO_2 .
- Colorante que es adherido al metal óxido. Este se encarga de absorber la luz que penetra al dispositivo.
- Material transportador de huecos (*Hole transport material*, HTM). Generalmente se usa electrolito líquido (habitualmente yoduro/tri-yoduro (I^-/I_3^-) pares redox) o transportador de huecos sólido, el cual es infiltrado entre el colorante y el contra electrodo.
- Contacto trasero metálico o contra electrodo.

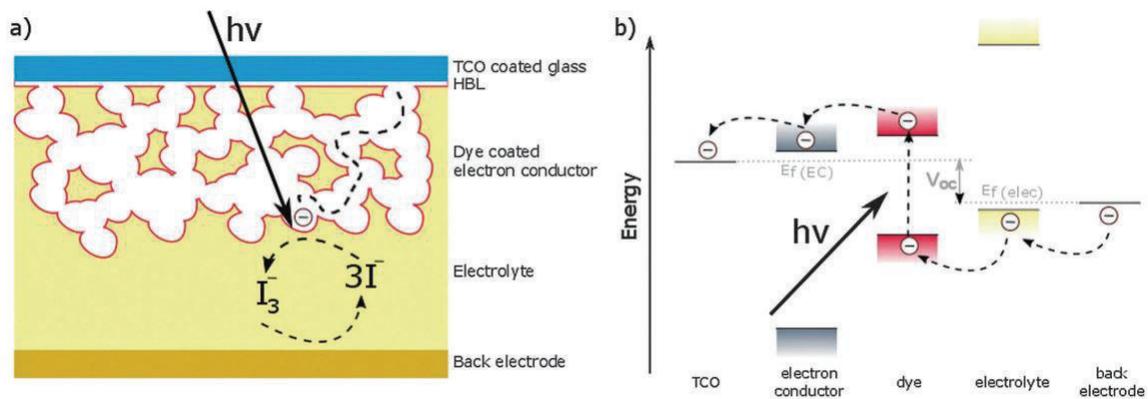


Figura 2. a) Esquema de diseño moderno de una celda solar Grätzel y b) Transporte de cargas en una celda Grätzel.³

Cuando el dispositivo es iluminado, el colorante es excitado provocando que los electrones del mayor orbital molecular ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) pasen al menor orbital molecular desocupado (LUMO). Los electrones excitados del colorante son inyectados a la banda de conducción del TiO_2 , los cuales se difunden a través de los niveles energéticos del metal óxido hacia el TCO. Las moléculas oxidadas resultantes del colorante son regeneradas por la donación de electrones del ion yoduro (I^-). Después, los iones oxidados de yoduro se difunden hacia el contra electrodo como iones I_3^- , donde son reducidos (regenerados), cerrando el circuito.

Hay tres parámetros importantes involucrados con la eficiencia de las celdas solares Grätzel:

- Corriente de corto circuito (J_{sc}): Es la corriente a través del dispositivo en ausencia de voltaje, es decir, cuando el dispositivo está en corto circuito. Depende fuertemente de la absorción de la luz y de la eficiencia en el transporte de carga.
- Voltaje de circuito abierto (V_{oc}): Es el voltaje a través del dispositivo en ausencia de corriente. Este parámetro depende de la diferencia de energía entre el nivel de energía de Fermi (E_F) del TiO_2 y de la banda de valencia, u HOMO, del HTM. Además, dicho parámetro depende de los procesos de recombinación del electrón inducido dentro del TiO_2 y en la transferencia de carga en las interfaces.

- Factor de llenado (Fill Factor, FF): Este parámetro cuantifica la potencia que puede entregar el dispositivo. Se define dividiendo la potencia máxima (P_{\max}) de salida por $J_{sc} \times V_{oc}$. Su magnitud depende de las resistencias series (R_s) y deriva (R_{sh}) en el dispositivo.

Desde la primera celda Grätzel reportada, los dispositivos con mejor desempeño han utilizado el semiconductor TiO_2 nanoestructurado como foto-ánodo. Así mismo, como capa de bloqueo de huecos (HBL).^{37,38} Con el reciente avance en la optimización de colorantes, transportadores de huecos (HTM) y estructura de los dispositivos, recientes investigaciones se han centrado en controlar la morfología del TiO_2 ³⁹ y buscar la formación de nanoesferas rugosas, con el fin de mejorar el área superficial del colorante- TiO_2 y la absorción de la luz, y las propiedades electrónicas del TiO_2 a través de diferentes métodos de síntesis, parámetros de procesamiento e impurificación del material con diversos elementos.

2.1.1 CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DE CELDA GRÄTZEL

Los mecanismos de una celda solar convencional han sido bien entendidos con el desarrollo y uso de circuitos eléctricos equivalentes. Los circuitos eléctricos equivalentes de las celdas solares suelen ser una herramienta útil, ya que permiten analizar y desarrollar el desempeño de las celdas solares. Las propuestas de un circuito eléctrico equivalente para una celda Grätzel han sido complicadas debido a las variadas respuestas características del TiO_2 en función de los procesos de síntesis y parámetros establecidos para obtenerlo. En algunos estudios, por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y la curva I-V característica se han analizado las resistencias internas de las celdas Grätzel y se han encontrado tres resistencias internas.⁴⁰

En general, una celda solar debe tener un elemento resistivo tipo diodo, una fuente de corriente en directa, que simula la luz incidente en la celda y resistencias parásitas. Los efectos resistivos en una celda solar reducen su eficiencia disipando parte de la

potencia generada por la celda en las resistencias parásitas. La Figura 3 muestra el circuito eléctrico equivalente.

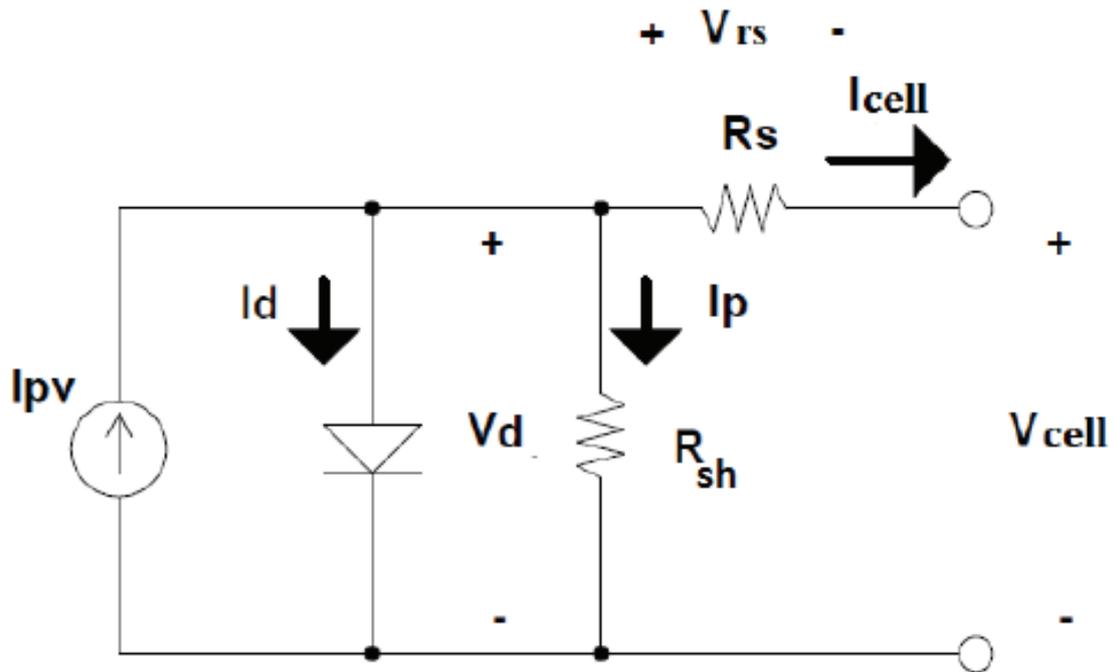


Figura 3. Circuito equivalente de una celda Grätzel.⁴⁰

Las resistencias parásitas más comunes son las resistencias series (R_s) y de deriva (R_{sh}). R_s es la suma de varios fenómenos resistivos que se presentan en las celdas Grätzel como transferencia y difusión de cargas entre las diferentes interfaces de los materiales que componen a la celda. El mayor efecto de las resistencias series en una celda solar recae en el factor de llenado (FF) y en la corriente de corto circuito (J_{sc}) a valores elevados de R_s . Una resistencia de deriva no adecuada en el dispositivo puede afectar fuertemente el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y a la potencia entregada. Valores relativamente bajos de R_{sh} desvía el flujo de electrones hacia ella. Esta desviación del flujo de corriente reduce la cantidad de electrones que fluyen a través de la celda solar reduciendo, a su vez, la caída de voltaje en la celda.^{30,41}

2.2 SEMICONDUCTORES

La física del estado sólido está fundamentalmente relacionada con los cristales y con los electrones en los cristales. El estudio de la física del estado sólido empezó a principios del siglo XX después del descubrimiento de la difracción de los rayos X. Muchos estudios de los materiales semiconductores están basados en términos de su estructura cristalina. Cuando un cristal crece en un medio constante los átomos del material se juntan de una manera similar, de modo que un cristal es una distribución periódica tridimensional de átomos. La estructura de enlace entre los átomos en un semiconductor determina las propiedades del material. Dichos átomos son elementos clasificados en la tabla periódica lo que da la posibilidad a investigadores y diseñadores de obtener materiales semiconductores de diferentes grupos en la tabla periódica según las propiedades ópticas y eléctricas necesitadas.⁴²

Los materiales que son buenos conductores eléctricos contienen una alta densidad de portadores de carga, mientras que en los materiales aislantes la presencia de portadores de carga es casi nula. Los materiales semiconductores presentan una densidad de portadores de carga intermedia entre conductores y aislantes, por lo cual son importantes tecnológicamente hablando porque presentan un comportamiento electrónico específico frente a una fuente de excitación.

Un estudio clave de los semiconductores son los niveles de energía que los electrones pueden ocupar y cómo pueden moverse sobre la red cristalina. La corriente en un material es el movimiento de los electrones los cuales responden a una fuente de excitación, por ejemplo, un campo eléctrico aplicado al material. Para que los electrones respondan al campo eléctrico deben moverse hacia un estado de energía más alto sobre un diagrama de bandas de energía. La Figura 4 representa un diagrama de bandas de energía de un conductor, un aislante y un semiconductor.

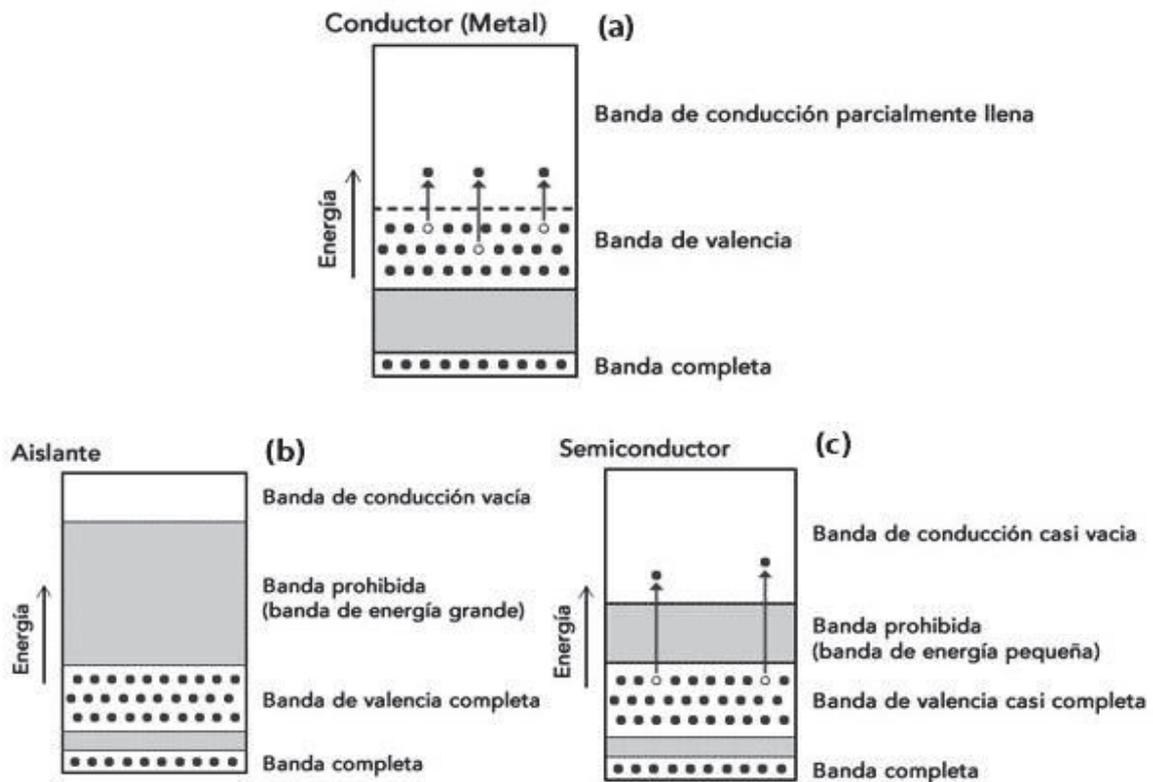


Figura 4. Bandas de conducción y valencia de un conductor (a), un aislante (b) y un semiconductor (c).¹

Si consideramos los niveles de energía de un material semiconductor a $T=0$ K, la banda inferior está llena de electrones y la banda superior vacía por lo que su comportamiento es como el de un material aislante. La banda inferior se conoce como banda de valencia y la banda superior como banda de conducción. Cuando un electrón gana suficiente energía para participar en la conducción está en un estado de energía alto (Figura 4c). Cuando el electrón está en el enlace covalente, no participa en la conducción y se dice que está en un estado de energía bajo. Por lo tanto, la presencia de enlace entre dos átomos iguales introduce dos estados de energía distintos para el electrón. Cuando el electrón está en un estado de energía alto tiene un valor mínimo energético el cual es conocido como ancho de banda prohibida. Dicho de otra forma, el ancho de banda prohibida de un material es la energía requerida para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción. En los semiconductores existen más electrones libres a temperatura ambiente ($T=300$ K) que

en un material aislante, lo cual nos dice que es más fácil que los electrones sean excitados y pasen de la banda de valencia a la banda de conducción en semiconductores que en aislantes. Los materiales semiconductores más comúnmente usados en celdas solares son: silicio (Si), germanio (Ge), arseniuro de galio (GaAs), fosfuro de indio (InP), telururo de cadmio (CdTe), seleniuro de galio cobre-indio (CIGS), óxido de estaño (ZnO), dióxido de titanio (TiO₂), entre otros.^{2,29,43-45}

2.2.1 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

Los semiconductores intrínsecos son materiales que han sido cuidadosamente refinados para reducir el número de impurezas en él. Los semiconductores en estado puro y a bajas temperaturas presentan una conductividad relativamente baja. Al contrario de los metales, los semiconductores cuentan con un coeficiente negativo de temperatura, esto quiere decir que el aumento en la temperatura es directamente proporcional a la conductividad en el semiconductor. Entonces, un semiconductor intrínseco tiene una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía a T=0K. Al incrementar la temperatura una fracción de electrones pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, tal que $e^- = h^+$. Para empezar el estudio de un material semiconductor, es clave que sea en su manera intrínseca para tratar de comprender eficientemente los procesos de conducción en el material. Es de esta manera que los materiales Si y Ge han aportado mucho a la teoría de semiconductores, pero la comprensión sigue siendo un reto para los nuevos materiales desarrollados. Por otra parte, los procesos de purificación de los materiales requieren de equipo sofisticado y eleva sus precios de producción.

2.2.2 SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS

Un material semiconductor que tiene átomos de impureza en su estructura cristalina se conoce como semiconductor extrínseco. Para tratar de explicar esto y por practicidad, tomemos en cuenta el elemento silicio (Si) de la tabla periódica del grupo IV. En su forma cristalina cada átomo de Si comparte electrones con el átomo vecino, en este estado aún es un material intrínseco (Figura 5a). Ahora, si tomamos en cuenta

un elemento del grupo III, como el Boro (B), e introducimos una pequeña porción de átomos de B a la estructura cristalina del Si queda insuficiencia de enlaces covalentes entre cada átomo de la estructura dejando un hueco libre. Dicho hueco contribuye al proceso de conducción y el material es conocido como aceptor tipo p: “Las impurezas difundidas que cuentan con tres electrones de valencia se denominan átomos aceptores” (Figura 5b). De manera análoga, si se utiliza un elemento del grupo V de la tabla periódica como el fósforo (P) para introducirlo a la estructura cristalina del Si, el material es conocido como donador tipo n. Así, “las impurezas difundidas que cuentan con cinco electrones de valencia se denominan átomos donadores”.^{1,31,46} En este caso, en los enlaces covalentes entre cada átomo queda sobrando un electrón como se muestra en la Figura 5c.

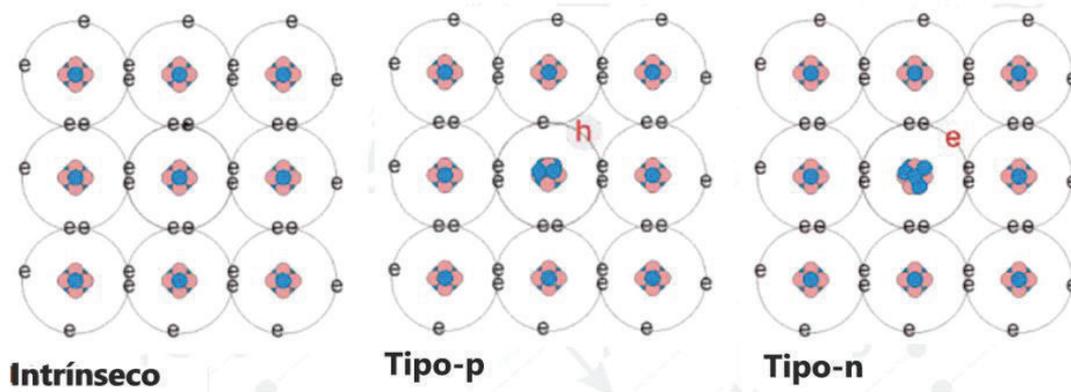


Figura 5. Estructuras cristalinas para los diferentes tipos de semiconductores.⁴⁶

2.3 DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio (TiO_2), también conocido como Titania, es uno de los semiconductores más usados e investigados recientemente debido a que presenta diferentes propiedades y aplicaciones que dependen de varios factores, como el método de síntesis y condiciones de procesamiento.

Entre sus propiedades se encuentra que el TiO_2 es de los semiconductores más estables química y térmicamente, no presenta toxicidad, cuenta con un ancho de banda prohibida relativamente grande que oscila $\approx 3.0 \text{ eV} - 3.3 \text{ eV}$, que lo hace foto

sensible en el rango cercano al UV del espectro electromagnético. Además, presenta un prolongado tiempo de vida de los electrones excitados, resistencia a la foto-corrosión, es un material intrínseco tipo-n que cuenta con adecuados niveles de energía para la eficiente inyección y extracción de electrones. Dichas propiedades hacen del TiO_2 un material promisorio para aplicaciones fotovoltaicas, como las celdas Grätzel.^{3,19,21,23,47-48} El TiO_2 se encuentra en la naturaleza en tres estructuras cristalinas: Anatasa, Rutilo y Brookita (de izquierda a derecha), como se muestra en la Figura 6.

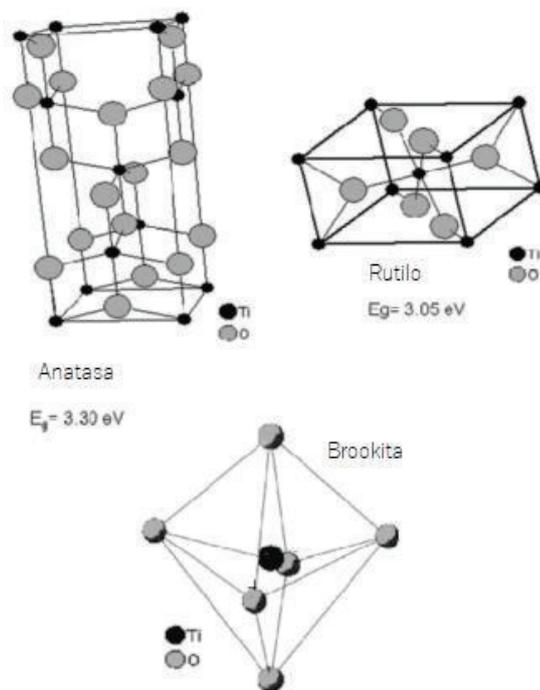


Figura 6. Estructuras cristalinas del TiO_2 : Anatasa (tetragonal), Rutilo (tetragonal) y Brookita (ortorrómbica).¹⁶

Se sabe que las fases Rutilo y Anatasa son las más estables y presentan propiedades semiconductoras con un ancho de banda prohibida directo e indirecto de 3.05 eV y 3.30 eV, respectivamente. Mientras que la fase cristalina Brookita es la que menos ha sido estudiada debido a su difícil obtención en forma pura (monofásico), ya que se requieren condiciones de procesamiento especiales, tales como: altas temperaturas, altas presiones y en algunos casos, medios acuosos ácidos.⁴⁹⁻⁵⁰ En este sentido, la temperatura de cristalización está limitada a la transición de fase Anatasa-Rutilo, ya

que el Rutilo es el polimorfo más estable termodinámicamente. Además de las fases naturales existentes del material TiO_2 , se pueden obtener otras fases a altas presiones (Baddeleyita, Columbita, Ortorrómica, Cotunita, Pirita y Flourita), sin embargo, las fases mencionadas presentan inestabilidad a presión atmosférica.^{19,21}

El dióxido de titanio encuentra diferentes aplicaciones en áreas como biología, fotocatalisis y optoelectrónica teniendo lugar en dispositivos como transistores de película delgada, sensores de gas, dispositivos electrocrómicos y celdas solares Grätzel. Para aplicaciones en celdas Grätzel, la fase cristalina Anatasa es la más usada debido a su superior habilidad de transporte de carga en comparación con la fase Rutilo.⁵¹⁻⁵³

El TiO_2 juega dos roles importantes en las celdas Grätzel, fungen como portador del colorante y como transportador de electrones inyectados por el colorante. Las partículas nanoestructuradas de TiO_2 han sido objeto de intensa investigación como material foto-ánodo para las celdas Grätzel debido a su larga área superficial que ayuda a absorber más moléculas de colorante, esto promueve a una mayor inyección de electrones al material. Es por esta razón que se requiere de un material morfológicamente homogéneo y con estructurado nanométrico. Se han reportado otros materiales metal-óxidos (SnO_2 ¹⁴⁻¹⁵, ZnO ¹³, etc.) como foto-ánodos en las celdas Grätzel, pero el TiO_2 ha exhibido mayores ventajas por sus propiedades optoelectrónicas dando lugar a una mayor eficiencia en la conversión de energía. Aunado a lo anterior, el TiO_2 ha sido obtenido por diversos métodos e impurificado con diversos elementos (metales y no-metales) para modificar sus propiedades ópticas y eléctricas para el desarrollo de celdas Grätzel.

2.4 METODOS DE SINTESIS DE TiO_2 INTRÍNSECO E IMPURIFICADO PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN CELDAS GRÄTZEL

Las propiedades físicas, ópticas y eléctricas del TiO_2 están fuertemente ligadas a los métodos de síntesis y a los parámetros de procesamiento empleados, ya que varía su composición-estructura (transición de fases y/o fases intermedias) y morfología según

los parámetros empleados. El TiO_2 se ha obtenido por diferentes métodos en forma de nanoestructuras y de películas delgadas. Entre los métodos de síntesis se encuentran los siguientes: síntesis hidrotérmica⁵⁴, síntesis solvotérmica⁵⁵, sol-gel⁵⁶⁻⁵⁷, depósito por vapor químico con metal/orgánicos (MOCVD)⁵⁸, depósito por capas atómicas (ALD)⁵⁹ y su variante mejorado con plasma (PEALD, por sus siglas en inglés)⁶⁰, entre otros^{16,19,61}; de los cuales la ruta de sol-gel y método de síntesis hidrotérmica han sido de los más utilizados, ya que permiten alcanzar buena homogeneidad, composición estequiométrica, buen control del tamaño de partícula y morfología versátil en las partículas de TiO_2 , así como adecuado control del grosor y uniformidad en las películas delgadas de TiO_2 .

Por los métodos de síntesis antes mencionados, se ha obtenido el TiO_2 impurificado con diversos materiales, ya que sus propiedades físicas, ópticas y eléctricas también son afectadas por el material impureza. Durante la impurificación del TiO_2 , es posible reemplazar, los cationes (Ti^{4+}) por elementos metálicos o los aniones (O^{2-}) por elementos no-metálicos. Al impurificar el TiO_2 con elementos metálicos, se afecta fuertemente la estructura de la banda de conducción y es de esperarse que la incorporación de cationes genere una modificación del nivel más bajo de la banda de conducción, misma que está conformada por bandas $\text{Ti}^{4+} 3d$. De manera análoga, si se impurifica el material con elementos no-metálicos se afecta fuertemente la estructura del nivel más alto de la banda de valencia, que está conformada por bandas $\text{O}^{2-} 2p$.³

En estudios anteriores, se ha utilizado erbio como impureza en el sistema huésped de TiO_2 y se ha encontrado que el elemento metálico Er introduce bandas de energías intermedias entre la banda de conducción y el nivel de Fermi, las cuales promueven los procesos conocidos como *Up-conversion*. Dichos procesos facilitan los mecanismos de transporte de electrones, lo que conlleva a un incremento en la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) en las celdas Grätzel. Además, es posible reducir la resistividad y la recombinación en el TiO_2 que se asocia a un incremento en los valores de J_{sc} y de voltaje de circuito abierto (V_{oc}), respectivamente. Por otro lado,

impurificar el TiO_2 con metales, como el Er, afecta fuertemente la banda de conducción, modificando su estructura con un cambio negativo del voltaje de banda plana (V_{FB}) (indica un cambio hacia arriba de la banda de conducción como también del nivel energético de Fermi E_{F}) que también incide en el incremento del V_{oc} , pero una reducción de la J_{sc} .^{23-27,62-63}

Para aplicaciones en celdas Grätzel es importante obtener materiales base TiO_2 nanoestructurados para lograr una mayor absorción de luz del colorante que se traduce directamente a una mayor tasa de inyección de electrones desde el colorante al TiO_2 . Empleando los métodos de síntesis de TiO_2 existentes, es posible obtener diferentes morfologías nanoestructuradas, como: tubos, fibras, barras, estructuras mesoporosas y esferas. Sin embargo, no es posible trabajar con estructuras tipo tándem en celdas Grätzel, ya que los métodos existentes requieren tratamientos térmicos posteriores a la síntesis, requeridos para obtener la estructura cristalina deseada, condiciones que afectarían al colorante descomponiéndolo y, además, genera un marcado incremento en el tamaño de partícula y mezcla de fases en el TiO_2 . Cabe mencionar que no solo los materiales a escala nanométrica influyen en el área superficial de trabajo TiO_2 -colorante, también es importante la morfología del material. Por lo tanto, es necesario el uso de métodos de síntesis a baja temperatura que permitan tener un control adecuado del grado de cristalinidad, morfología y tamaño de partícula, condiciones que generan áreas de oportunidad para desarrollar celdas solares más eficientes, como celdas Grätzel tipo tándem.^{6,16-18,39}

2.5 JUSTIFICACIÓN

Con base a lo antes mencionado, se identificó que existen pocos estudios encaminados al desarrollo de métodos de síntesis que utilicen temperaturas relativamente bajas y se pueden encontrar escasos estudios sobre métodos de síntesis a temperatura ambiente para la obtención de TiO_2 nanoestructurado. Por lo cual, en el presente trabajo, se considera el desarrollo de métodos de síntesis de TiO_2 nanoestructurado, como la técnica propuesta (SPO). El método de solvo-precipitación orgánica (SPO) permite la obtención directa de materiales cristalinos, la modificación

de la morfología ad-hoc e impurificación del TiO_2 a temperatura ambiente, lo que permite contar con un método versátil que evita el uso de equipo sofisticado y postratamientos térmicos a temperaturas de 300°C a 1200°C , requeridos en los métodos existentes para lograr la cristalización del material. Por otra parte, aprovechando la versatilidad de la técnica propuesta para la obtención del TiO_2 nanoestructurado e impurificado, así como las propiedades (alta estabilidad química, ópticas y eléctricas) y potenciales aplicaciones en diversos campos de la electrónica del material propuesto, en el presente trabajo también se considera la implementación de partículas nanoestructuradas de TiO_2 para el desarrollo de electrodos de trabajo (ITO/ TiO_2 /Colorante) para celdas sensibilizada por colorante o Grätzel. En este sentido, es importante obtener TiO_2 con morfologías específicas tipo esferas rugosas nanoestructuradas para lograr un arreglo homogéneo en películas y una elevada área superficial para incrementar el área de trabajo y la interacción entre el TiO_2 y el colorante. Además, se ha encontrado en la literatura que impurificar el TiO_2 con erbio permite disminuir la resistividad y agrega bandas de energía respecto al material huésped que facilitan la transferencia de los portadores o procesos conocidos como *Up-conversion* que inciden en el aumento de la eficiencia en las celdas Grätzel. Dadas las propiedades y las ventajas que presenta el TiO_2 intrínseco e impurificado para el diseño y el desarrollo de celdas Grätzel, así como, las áreas de oportunidad identificadas en la literatura para contribuir al desarrollo de celdas solares más eficientes, en el presente trabajo de tesis se tiene como propósito diseñar y desarrollar partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco e impurificado con Er a baja temperatura para su potencial implementación en el desarrollo de celdas Grätzel. Para ello, se desarrolló un método sencillo a temperatura ambiente que se denominará Solvo-Precipitación Orgánica o SPO, por sus siglas. Con los materiales resultantes, esferas nanoestructuradas de TiO_2 , se contempla el desarrollo de heteroestructuras para electrodos de trabajo basados en ITO/ TiO_2 /Colorante (clorofila y clorofila-mora) y su caracterización para potencial aplicación en Celdas Grätzel. Por otra parte, se pretende establecer parámetros de síntesis y realizar la caracterización de los materiales mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo/espectroscopia dispersiva de rayos-X (MEBEC/EDS) y Difracción de Rayos-X

(DRX) para las características microestructurales del TiO_2 intrínseco e impurificado con Er. Además, se estudiará el comportamiento óptico y el ancho de banda prohibida de los materiales resultantes empleando espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Finalmente, se espera fabricar heteroestructuras para electrodos de trabajo basadas en ITO/ TiO_2 /Colorante conteniendo partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco y caracterizarlas eléctricamente para su posible incorporación en el diseño y el desarrollo de celdas Grätzel.

3 OBJETIVOS Y METAS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Preparar, caracterizar y optimizar semiconductores nanoestructurados de TiO_2 intrínsecos e impurificados con erbio (Er) empleando la técnica de solvo-precipitación orgánica, con la finalidad de implementarlos como electrodos de trabajo para el desarrollo de celdas Grätzel.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

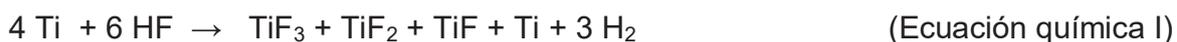
- Procesar y caracterizar química y estructuralmente materiales base TiO_2 intrínsecos e impurificados con Er para establecer condiciones óptimas que permitan la obtención de esferas nanoestructuradas mediante la técnica de solvo-precipitación orgánica aplicables en el desarrollo de celdas Grätzel.
- Caracterizar y determinar el comportamiento óptico y ancho de banda prohibida de las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínsecas e impurificadas con Er.
- Implementar películas de esferas nanoestructuras de TiO_2 en el desarrollo de electrodos de trabajo para celdas Grätzel empleado estructuras de ITO/ TiO_2 /Colorante.
- Correlacionar los resultados obtenidos del procesamiento y la caracterización química, estructural, óptica y eléctrica para la optimización de los materiales y estructuras de electrodos de trabajo propuestos para el desarrollo de celdas Grätzel.

3.3 METAS

- Contar con técnicas de procesamiento adecuadas para la obtención de partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco e impurificado con Er bajo condiciones óptimas, así como, determinar sus características químicas y estructurales.
- Establecer el comportamiento óptico y determinar el ancho de banda prohibida óptica de las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínsecas e impurificadas con Er obtenidas mediante la técnica propuesta.
- Contar con estructuras de ITO/ TiO_2 /Colorante aplicables en el desarrollo de electrodos de trabajo que incorporen películas de esferas nanoestructuradas de TiO_2 para su potencial implementación en celdas Grätzel.
- Definir la relación que existe entre el procesamiento, las características químicas, estructurales, ópticas y eléctricas para la optimización de los materiales y estructuras empleadas en los electrodos de trabajo propuestos para el desarrollo de celdas Grätzel.

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La síntesis de partículas nanoestructuradas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Er}$ se llevó a cabo por un nuevo y sencillo método llamado Solvo-Precipitación Orgánica (SPO), el cual fue desarrollado por el grupo de trabajo. En dicho método, las partículas nanoestructuradas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Er}$ se obtienen en forma cristalina a temperatura ambiente, es decir, sin tratamiento térmico posterior. Este método consiste en la preparación de soluciones de TiF_3 (ST) mediante la solvatación de los materiales metálicos en una solución acuosa ácida en concentraciones relativamente bajas (Ecuación química I); seguido por la precipitación reactiva al mezclar las soluciones de titanio con un medio orgánico (solvente) para obtener nanoestructuras de dióxido de titanio.



4.1 MATERIALES

Para la preparación de las nanoestructuras de TiO_2 mediante el método de solvo-precipitación orgánica (SPO) se usaron los siguientes materiales:

- Ácido fluorhídrico (HF).
- Titanio sólido (pellets de Ti).
- Medios orgánicos (acetona, etanol e isopropanol).
- Agua desionizada.

En el caso del dióxido de titanio impurificado con erbio ($\text{TiO}_2\text{:Er}$) se empleó nitrato de erbio pentahidratado como precursor de Er.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE TiO₂ Y TiO₂:Er

La síntesis inició con la preparación de las soluciones de titanio, se usaron pellets de titanio (99.99% puras por Sigma-Aldrich) y ácido fluorhídrico a relativamente bajas concentraciones volumétricas (1, 2 y 5%). En el caso del TiO₂:Er se usó nitrato de erbio pentahidratado, como precursor de Er, a diferentes concentraciones atómicas (0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0% at). De una solución transparente del HF pasa a una solución verde-oscuro cuando los pellets de Ti son vertidos en el HF, como se muestra en la Figura 7. Este proceso es conocido como solvatación (Ecuación química I).

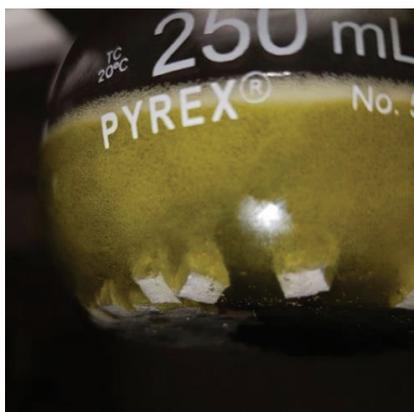


Figura 7. Proceso de solvatación de Ti en una solución acuosa ácida (HF).

Una vez establecidas las soluciones de titanio, a fin de obtener las nanoestructuras de TiO₂, fueron mezcladas individualmente con tres diferentes medios orgánicos (acetona, etanol e isopropanol) (Ecuación química II) usando diferentes relaciones volumétricas de acuoso/orgánico (A/O) (1:1, 1:2 y 1:4).

Mediante una inspección visual, los resultados de las pruebas de síntesis nos permiten identificar la formación de nuevas fases en el sistema de reacción. En la Tabla I se muestra el diseño de experimentos con los parámetros empleados y los resultados de dicha inspección del total de las muestras procesadas por el método SPO.

Tabla I. Diseño factorial (3³) para la síntesis y optimización de TiO₂ por SPO.

Muestra	Concentración de HF (% vol.)	Tipo de solvente	Relación vol. A/O	Observaciones: formación (Si/No)
M1	1	Acetona	1:1	Si
M2	1	Acetona	1:2	Si
M3	1	Acetona	1:4	No
M4	2	Acetona	1:1	No
M5	2	Acetona	1:2	No
M6	2	Acetona	1:4	No
M7	5	Acetona	1:1	No
M8	5	Acetona	1:2	No
M9	5	Acetona	1:4	No
M10	1	Etanol	1:1	Si
M11	1	Etanol	1:2	Si
M12	1	Etanol	1:4	No
M13	2	Etanol	1:1	No
M14	2	Etanol	1:2	No
M15	2	Etanol	1:4	No
M16	5	Etanol	1:1	No
M17	5	Etanol	1:2	No
M18	5	Etanol	1:4	No
M19	1	Isopropanol	1:1	Si
M20	1	Isopropanol	1:2	Si
M21	1	Isopropanol	1:4	No
M22	2	Isopropanol	1:1	No
M23	2	Isopropanol	1:2	No
M24	2	Isopropanol	1:4	No
M25	5	Isopropanol	1:1	No
M26	5	Isopropanol	1:2	No
M27	5	Isopropanol	1:4	No

De acuerdo con los resultados anteriores durante el proceso de síntesis del TiO_2 bajo las condiciones de las pruebas M3-M9, M12-M18 y M21-M27 la formación de TiO_2 no ocurre y la solución vuelve a su estado transparente para altas concentraciones de HF (2 y 5% vol.) y alta relación volumétrica de A/O (1:4). Mientras que las muestras M1-M2, M10-M11, M19-M20 procesadas en los tres medios orgánicos se observó un viraje de verde-oscuro a lechosas cuando fueron mezcladas con el medio orgánico y usando las soluciones de titanio con 1% vol. de HF y relaciones volumétricas de A/O de 1:1 y 1:2 (ver Figura 8).



Figura 8. Soluciones de color lechoso después de mezclar las soluciones de titanio con los medios orgánicos.

Este cambio de color en la solución se atribuye a la formación de TiO_2 , lo cual posteriormente se confirma mediante las caracterizaciones MEBEC/EDS y DRX que se describirán en secciones posteriores. Finalmente, una vez formado el material, se lava con agua desionizada para eliminar los agentes que no hicieron reacción en el sistema SPO y se prepara para su posterior caracterización.

Las muestras de TiO₂ extrínseco se obtuvieron tomando en cuenta las condiciones y las observaciones de procesamiento de la Tabla I para el TiO₂ intrínseco, variando el tipo de solvente y la concentración atómica de Erbio, como se muestra en la Tabla II.

Tabla II. Muestras procesadas de TiO₂ extrínseco variando el tipo de solvente y concentración de Er% at.

Muestra	Tipo de solvente	Concentración de Er (% at)
M1	Acetona	0.00
M2	Acetona	0.50
M3	Acetona	1.00
M4	Acetona	2.50
M5	Acetona	5.00
M6	Etanol	0.00
M7	Etanol	0.50
M8	Etanol	1.00
M9	Etanol	2.50
M10	Etanol	5.00
M11	Isopropanol	0.00
M12	Isopropanol	0.50
M13	Isopropanol	1.00
M14	Isopropanol	2.50
M15	Isopropanol	5.00

En la Figura 9 se muestra un diagrama esquemático de los pasos del proceso de síntesis de partículas nanoestructuradas de TiO₂ y TiO₂:Er por el método SPO. El método de SPO consiste en la preparación de los precursores en solución, mediante la solvatación de los materiales metálicos (Ti) en el HF a relativamente bajas concentraciones volumétricas (1, 2 y 5%) (ecuación química I). En el caso de obtener partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er, se agrega nitrato de erbio pentahidratado, como precursor de Er, en las soluciones de titanio a diferentes concentraciones

atómicas (0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0% at). Después, se ajusta el volumen de A/O a diferentes relaciones volumétricas (1:4, 1:2 y 1:1) (ecuación química II). Posteriormente, se espera a la formación y asentamiento de las partículas nanoestructuradas. Seguidamente, se extrae la solución acuosa y se limpian las muestras mediante sucesivos lavados con agua desionizada para eliminar los residuos o remanentes de los reactantes empleados para la síntesis de las partículas.

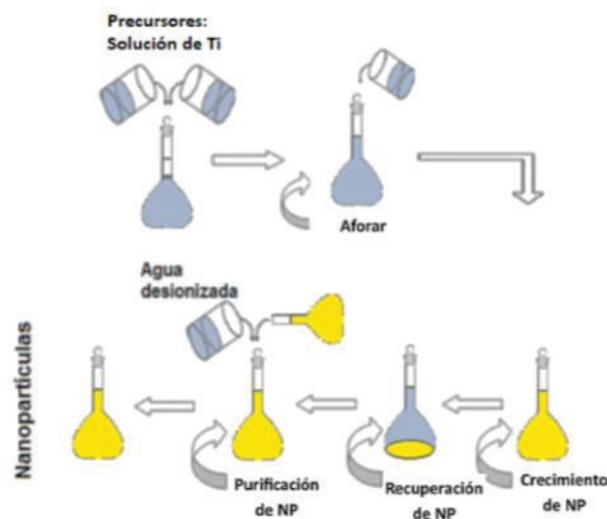


Figura 9. Pasos del proceso de síntesis de TiO₂ y TiO₂:Er por el método SPO.

4.2.2 IMPLEMENTACIÓN DE TiO₂ INTRÍNSECO COMO ELECTRODOS DE TRABAJO EN CELDAS GRÄTZEL

Con el fin de establecer un sistema de electrodo de trabajo menos resistivo, se usó la muestra obtenida bajo condiciones óptimas por SPO para la obtención de esferas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco monofásico en forma de película sobre substratos de ITO, la cual corresponde a la muestra M1 de la Tabla I. Además, se usaron dos tipos de colorantes (clorofila y clorofila/moras) y dos tipos de contraelectrodos (grafito (C) y plata (Ag)) para la caracterización eléctrica de la estructura, como se muestra en el esquema de la Figura 10. Cabe mencionar que el electrodo de trabajo o fotoelectrodo de una celda Grätzel, hace referencia a las sucesivas capas de ITO/TiO₂/Colorante, donde se llevan a cabo los procesos de

absorción y transporte de cargas en la celda Grätzel. Por lo tanto, el estudio de los componentes (electrodo de trabajo y contra electrodo) de manera individual es relevante en el diseño y la optimización de las celdas solares de este tipo, ya que en dichas interfaces ocurren parte de los procesos eléctricos y los procesos ópticos que mediante un análisis detallado permitirían maximizar el transporte de cargas y mejorar la eficiencia de Celdas Grätzel, así como profundizar en los posibles mecanismos de funcionamiento de estos dispositivos. Por otra parte, existe poca o nula información en la literatura sobre las características eléctricas de los colorantes y el comportamiento eléctrico de las estructuras empleadas como electrodos de trabajo, así como valores de resistencia en este tipo de estructuras que permita la realización de estudios teóricos y simulaciones de los circuitos equivalentes propuestos para celdas Grätzel.



Figura 10. Esquema estructural de electrodo de trabajo de una celda Grätzel. Vista lateral (a) e isométrica (b).

Una vez preparadas las soluciones de titanio y antes de ser mezcladas con los solventes, se colocaron substratos de vidrio recubiertos de ITO en tubos Falcon donde se llevó a cabo la reacción y formación de las películas de TiO_2 intrínseco. Posteriormente, se prepararon individualmente los colorantes de clorofila y de clorofila/moras, ésta última en una relación volumétrica de 1:1. Una vez preparados los colorantes, dos películas de TiO_2 intrínseco (M1) fueron depositadas en los contenedores de cada uno de los colorantes por 2 horas para teñir las esferas nanoestructuradas. Una vez transcurrido dicho tiempo, las muestras se retiraron de los colorantes y se dejaron secar por 12 horas. Finalmente, se depositaron cuatro

contraelectrodos (C1, C2 y Ag1, Ag2) en cada estructura ITO/TiO₂/Colorantes con geometría circular con un diámetro \cong 3 mm. Se dejaron secar por 12 horas y se realizó la caracterización eléctrica (curvas I-V).

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ESTRUCTURAL, ÓPTICA Y ELÉCTRICA

4.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (MEBEC/EDS)

Para conocer las características micro y nanoestructurales del TiO₂ y TiO₂:Er se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC o FESEM, por *Field Emission Scanning Electron Microscope*) que permite visualizar y caracterizar la morfología de las partículas por medio de imágenes. Manfred von Ardenne inventó el MEB en 1937, el cual consiste en un haz de electrones que barren la superficie del material a analizar y genera diferentes señales al interactuar con los átomos que componen la muestra. Las señales emitidas son detectadas por los diferentes sensores que hacen la reconstrucción de una imagen tridimensional correspondiente a la superficie de la muestra. La técnica MEB es generalmente usada para estudiar la topografía superficial, medir el tamaño promedio de partícula y determinar el grosor de películas delgadas. La mayoría de equipos cuentan con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) que da la posibilidad de mapear la distribución de los elementos. En el presente trabajo, las imágenes de MEBEC de las muestras procesadas de TiO₂ y TiO₂:Er por el método SPO fueron obtenidas usando el equipo *FESEM JEOL* modelo JSM-7800F, como el que se muestra en la Figura 11. Para hacer posible la medición MEBEC, se colocó una cinta de grafito en el porta-muestras del equipo con el propósito de adherir las partículas de TiO₂ y TiO₂:Er. Se tomaron imágenes a diferentes magnificaciones (x5K, x10K, x20K, hasta x120K) para observar con mayor precisión la morfología de las muestras, estableciendo en el equipo un voltaje de barrido de 5 kV para el TiO₂ y 15 kV para el TiO₂:Er.



Figura 11. Microscopio electrónico FESEM JEOL modelo JSM-7800F.

4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es un método preciso para determinar la estructura del TiO_2 y otros semiconductores cristalinos. Max von Laue realizó los primeros experimentos de cristalografía de rayos X en 1912. Pero fueron Laue, William Henry Bragg y W. Lawrence Bragg quienes desarrollaron inicialmente la teoría de difracción de cristales. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X que surge de esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Típicamente es utilizado para determinar la estructura cristalina y para hacer un examen cualitativo y cuantitativo de la presencia de fases de impurezas. Además, por medio del pico más intenso en el espectro de DRX, se encuentran los índices de Miller (hkl) que indican la orientación preferencial en la que creció el material y el tamaño promedio de cristalita t usando la ecuación de Scherrer (ecuación 1).⁶⁴⁻⁶⁵

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

1

Donde k es un factor constante que depende de la forma de las partículas (0.9 para partículas esféricas), λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$), B es la anchura a la mitad del pico de mayor intensidad (FWHM) y θ es el ángulo del pico de mayor intensidad, conocido como ángulo de Bragg. Es importante tomar en cuenta que θ está en radianes, donde la salida de los datos del equipo es usualmente en grados. Para la caracterización estructural de las partículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Er}$ obtenidas mediante el método SPO se utilizó el equipo *PANalytical model empyrean* con radiación $\lambda_{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$ en el rango 2θ de $20\text{-}80^\circ$. En dicha caracterización se puede obtener información sobre los tipos de polimorfos (estructuras cristalinas) que componen a las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Er}$, así como del tamaño de cristalita (t).



Figura 12. Equipo DRX *PANalytical model empyrean*.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

La caracterización óptica del material puede ser determinada por medio del estudio de la interacción de la luz con la materia mediante la técnica de espectroscopia UV-visible que utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV)

e infrarroja cercana (NIR); es decir, longitudes de onda entre 160 nm y 800 nm. La radiación absorbida por las moléculas del material provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Mediante la caracterización por espectroscopia UV-visible se obtienen los espectros de transmitancia y absorbancia, así como el ancho de banda prohibida óptico del material con la relación de Tauc (Ecuación 2).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad 2$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Plank (J.s), v es la frecuencia de la luz (s^{-1}), A es una constante de proporcionalidad y E_g es el ancho de banda prohibida (eV). El exponente n en la ecuación 2 está relacionado con el tipo de transiciones electrónicas posibles en el material. Para transiciones indirectas permitidas, como en el caso del TiO_2 , su valor es 2. La extrapolación del régimen lineal determina el ancho de banda prohibida óptico.⁶⁶⁻⁶⁷

Para la caracterización óptica, las muestras tuvieron que ser depositadas en vidrio. Se tomó una fracción de las partículas suspendidas en medio acuoso para verterlas en el vidrio y esperar a que se sequen para su caracterización. De esta manera, los espectros de absorbancia y transmitancia fueron obtenidos mediante el equipo *Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19* (Figura 13) en el rango de 300 a 850 nm. Además, por medio de la relación de Tauc (Ecuación 2) se obtuvo el ancho de banda prohibida de las partículas de TiO_2 y $TiO_2:Er$.



Figura 13. Espectrómetro *UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 19*.

4.3.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA (CURVAS I-V)

Las curvas I-V son usadas para caracterizar dispositivos electrónicos, como las celdas solares. En este tipo de caracterización, se aplica un barrido de voltaje para observar el comportamiento de la corriente, a determinados valores de voltajes (positivos y/o negativos), a través del dispositivo o estructura. De las curvas I-V, se pueden obtener varios parámetros significativos de las celdas solares como la corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia. Además, se pueden observar los efectos de los elementos resistivos que se encuentran en las celdas solares. En algunos casos, los elementos resistivos pueden ser atribuidos a diversos fenómenos que ocurren en la interface de materiales que componen la estructura del dispositivo.^{3-4,8,25-27}

En el presente trabajo se realizaron curvas I-V, para el análisis resistivo de los electrodos de trabajo de una celda Grätzel. Para ello, se utilizó el equipo *Keithley 2400 SourceMeter* (Figura 14) y se hizo un barrido de voltaje de -4v a 4v con pasos de 0.1 a las estructuras ITO/TiO₂/clorofila e ITO/TiO₂/clorofila-moras con contraelectrodos circulares de grafito y plata colocados a dos distancias diferentes (ver Figura 10).

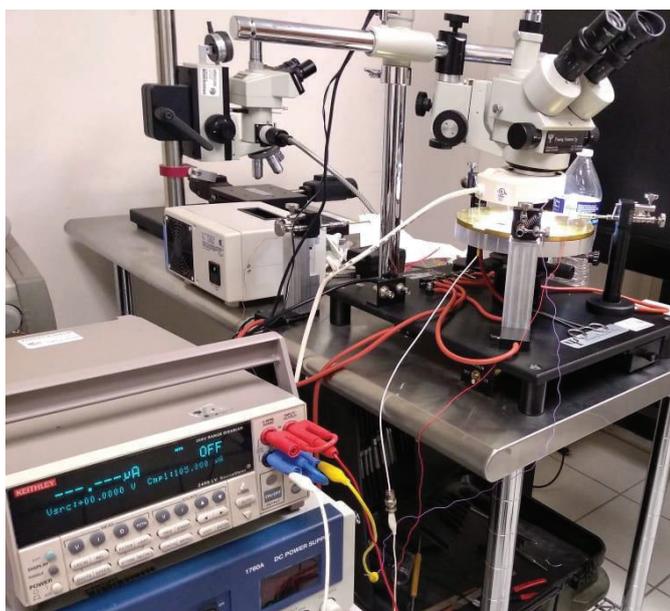


Figura 14. Equipo de mediciones de curvas I-V *Keithley 2400 SourceMeter*.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN DE TiO₂ INTRÍNSECO

5.1.1 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

En las siguientes figuras, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica por MEBEC de las partículas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco obtenidas por el método SPO bajo las condiciones experimentales siguientes: 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 y 1:2 en tres medios orgánicos diferentes (acetona (Figura 15), etanol (Figura 16) e isopropanol (Figura 17)). Las imágenes corresponden a magnificaciones de 10,000x (a y c) y 120,000x (b y d).

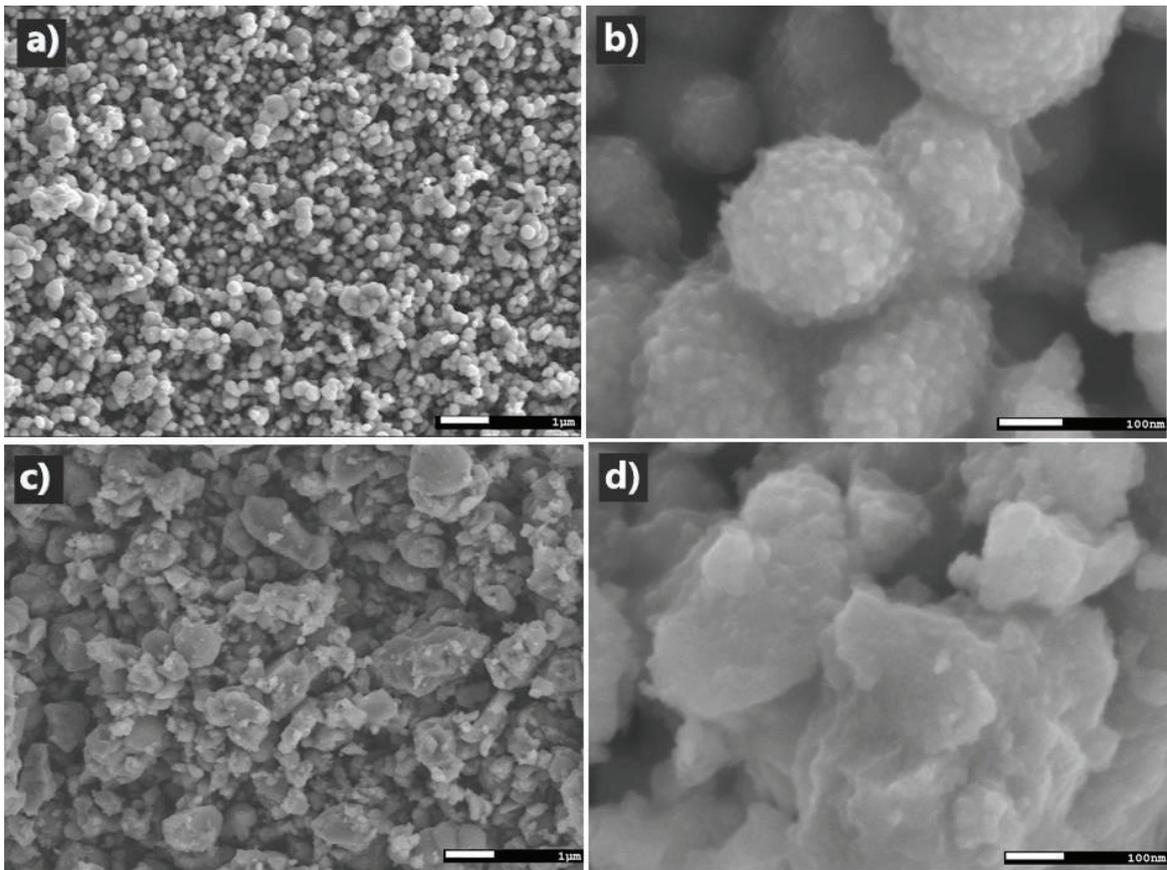


Figura 15. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 (a y b) y 1:2 (c y d) en acetona.

Como se puede observar en las imágenes de los resultados por MEBEC, la síntesis de partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco fue posible por el método de solvo-precipitación orgánica usando la menor concentración volumétrica de HF (1%) en las soluciones de titanio. Se puede apreciar que las formas de las partículas de TiO_2 intrínseco tienden a ser esféricas para la relación volumétrica A/O 1:1, mientras que para la relación volumétrica A/O 1:2 las formas tienden a ser redondeadas y angulares con un mayor tamaño de partícula en las seis muestras. No obstante, en las condiciones de procesamiento usando como medio orgánico acetona y relación volumétrica A/O 1:1 (Figura 15 a y b), las formas esféricas de las partículas se mantienen de manera más uniforme. Además, se tratan de esferas formadas por pequeños nano-cristales aglomerados haciendo la superficie más rugosa, lo que puede contribuir a una mejor absorción del colorante debido a un arreglo homogéneo de las partículas nanoestructuradas en las películas de las celdas Grätzel.

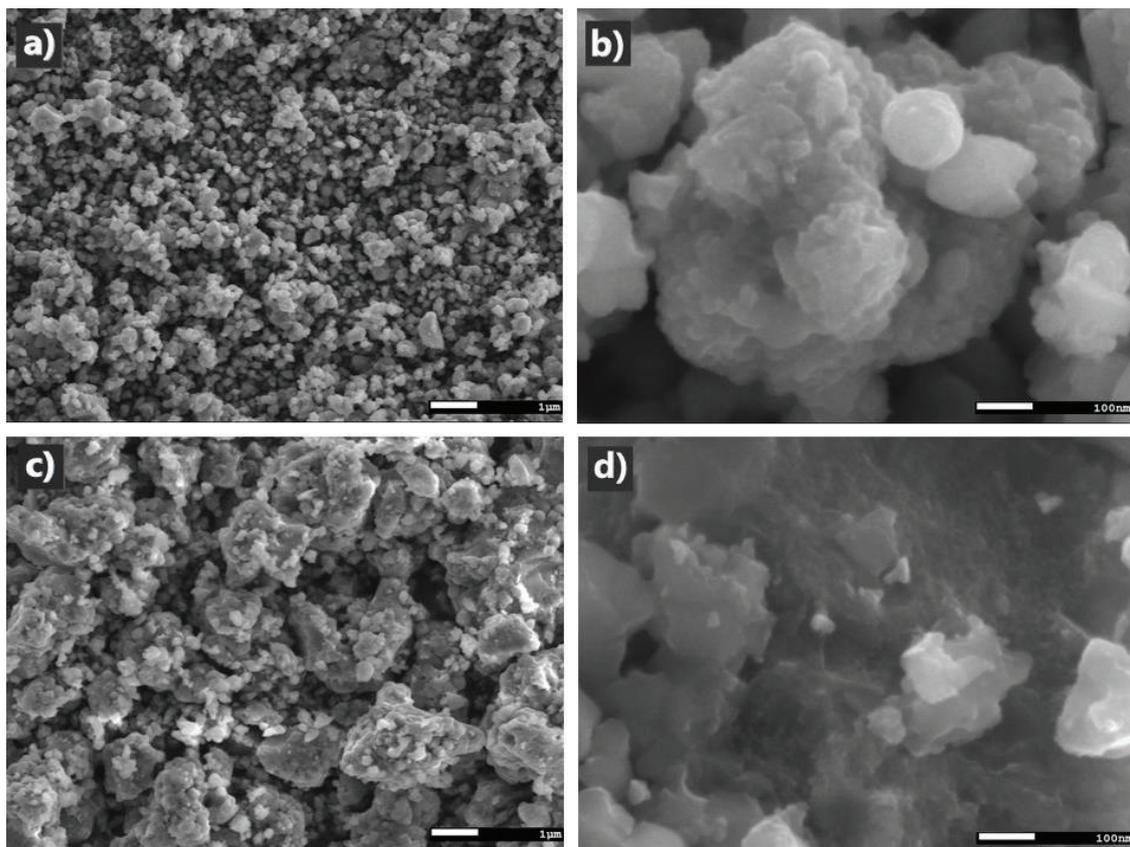


Figura 16. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 (a y b) y 1:2 (c y d) en etanol.

En el caso de usar etanol como medio orgánico (Figura 16), las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco poseen una tendencia a formar aglomerados como esferas y, a su vez, con forma indefinida en ambas relaciones volúmetricas de A/O (1:1 y 1:2). Sin embargo, los aglomerados y formas indefinidas se presentan mayormente en la relación vol. A/O 1:2 (Figura 16 c y d). Un fenómeno parecido se encuentra en el medio orgánico isopropanol (Figura 17), a excepción de que en este medio las partículas toman formas ovaladas y con mayor tamaño de partícula.

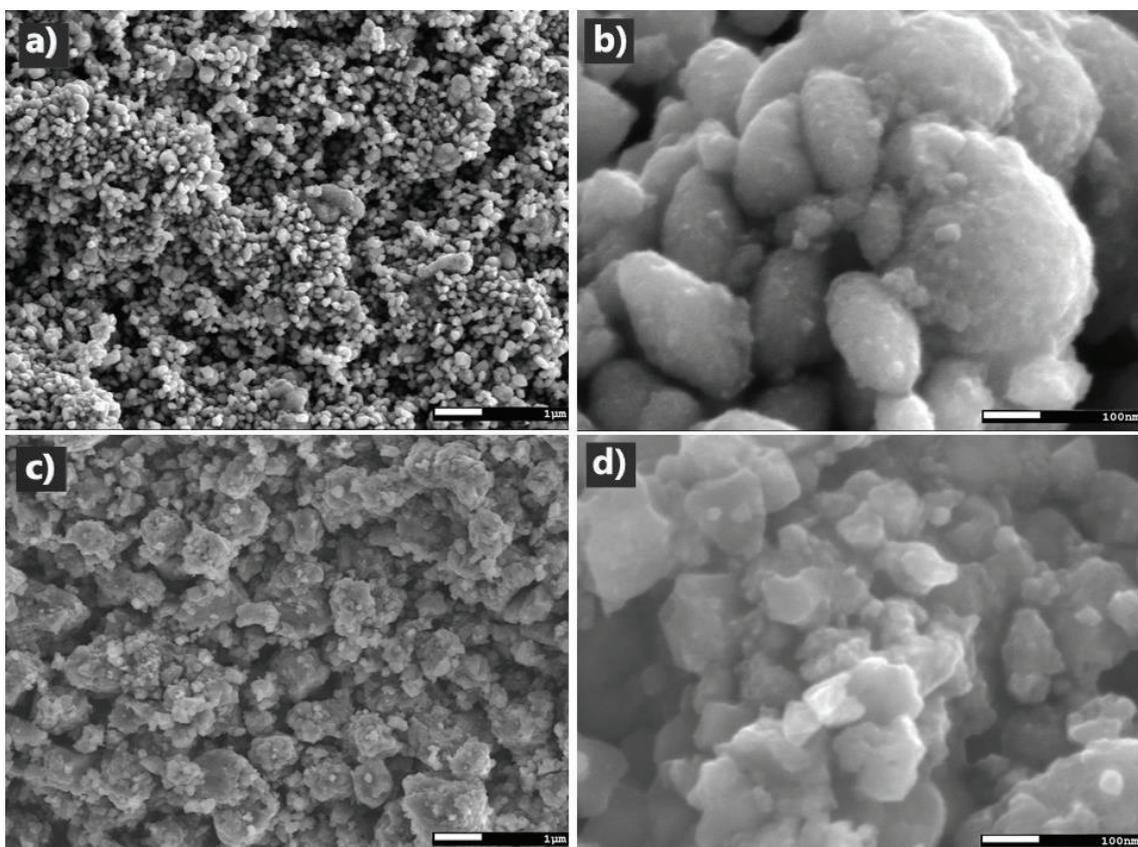


Figura 17. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 (a y b) y 1:2 (c y d) en isopropanol.

Los resultados obtenidos por el software *Digimizer Image Analysis* indican que el tamaño promedio de las partículas de TiO_2 intrínseco está en el rango de 120-200 nm y los nano-cristales aglomerados cuentan con un radio promedio de 10 nm ± 2 .

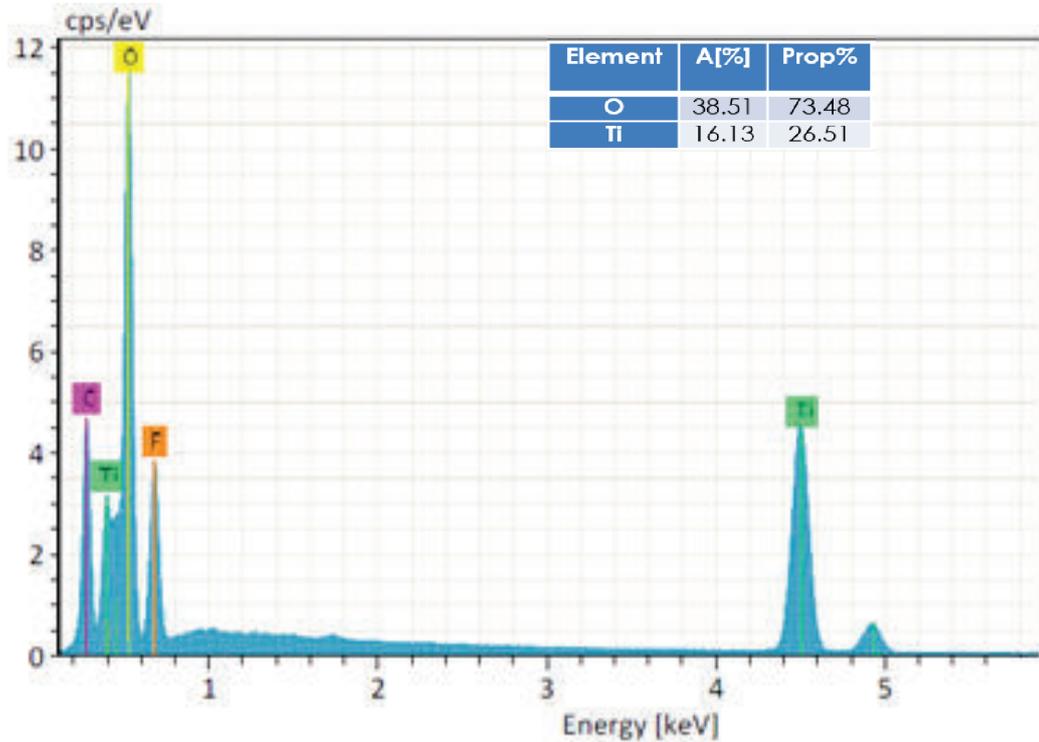


Figura 18. Espectro de EDS representativo de partículas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco con 1% vol. HF y relaciones vol. A/O 1:1 y 1:2 en tres medios orgánicos.

El análisis del espectro EDS confirma parcialmente la formación de TiO₂ y muestra los elementos participando en el método de síntesis SPO. En la Figura 18 se muestra un espectro de EDS representativo de las muestras de TiO₂ intrínseco sintetizadas por SPO. Se encuentra la presencia de Flúor debido a los remanentes del ácido que pueden eliminarse al hacer sucesivos lavados con agua desionizada. Para eliminar el Flúor de los polvos, se recomienda realizar al menos tres lavados antes de remover el polvo de la solución acuosa. La tabla en la Figura 18 muestra el porcentaje atómico de titanio (Ti) y oxígeno (O) en concordancia con la composición estequiométrica de TiO₂.

5.1.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y FASES OBTENIDAS

A partir de los resultados observados en MEBEC/EDS para el TiO_2 intrínseco, se toma en cuenta que la relación vol. A/O de 1:1 dio mejores resultados debido a la formación esférica más uniforme de las partículas nanoestructuradas en comparación con la relación vol. A/O 1:2. La Figura 19 muestra los resultados de DRX para las partículas de TiO_2 intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos.

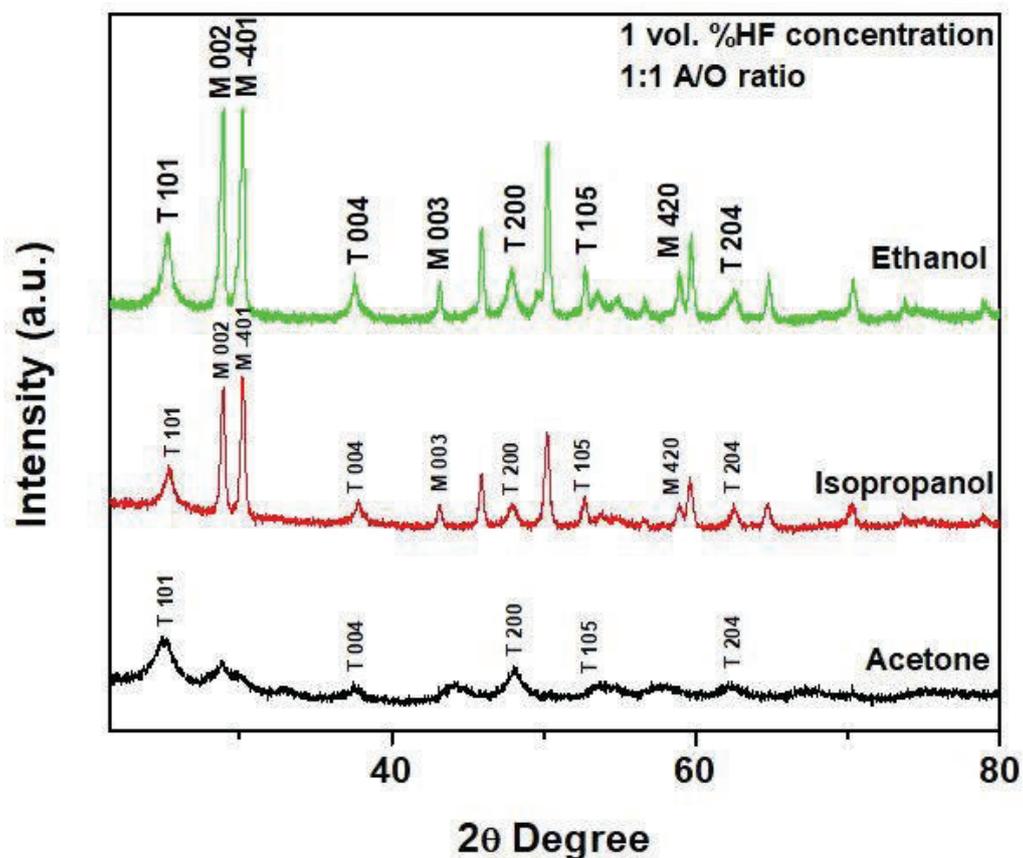


Figura 19. Resultados de DRX de partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos. Las fases tetragonal (T) y monoclinico (M) corresponden al TiO_2 .

De acuerdo con los resultados de DRX mostrados en la Figura 19, todas las muestras obtenidas usando las condiciones de 1% vol. de concentración de HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos diferentes presentan una estructura cristalina

definida y no es necesario realizar algún proceso o tratamiento térmico adicional como el recocido o *annealing*. Los resultados de DRX muestran que el material corresponde a la fase cristalina del TiO₂ conocida como Anatasa (Referencia JCPDS: 00-021-1272), la cual exhibe sus picos principales en 25.28°, 37.80°, 48.05°, 53.89° y 62.69° de 2θ, que corresponden a los planos 101, 004, 200, 105 y 204, respectivamente.

Los resultados de DRX muestran que los polvos crecidos individualmente en etanol e isopropanol contienen dos polimorfos mezclados del TiO₂: Anatasa y Monoclínico (JCPDS código de referencia: 00-046-1237). La formación de mezclas de polimorfos de TiO₂ no es deseable para el desarrollo de celdas Grätzel, ya que el transporte de electrones se obstruye debido a las diferentes bandas de energía de las mezclas de fases cristalinas, reduciendo el desempeño de las celdas Grätzel. En comparación con las muestras obtenidas en etanol e isopropanol, el medio orgánico acetona mostró ser el más adecuado y permitió el crecimiento de la fase Anatasa monofásica en forma de esferas nanoestructuradas.

Cuando el medio orgánico cambia de etanol a isopropanol y acetona el grosor del pico principal incrementa. De los patrones de DRX analizados, se puede observar que el pico más grueso corresponde a las partículas formadas en el medio orgánico de acetona y puede ser atribuido a un menor tamaño de cristalita en comparación con los medios orgánicos de etanol e isopropanol. Para confirmar lo antes dicho, se calculó el tamaño promedio de cristalita (*t*) mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 1). En la Tabla III se presenta el tamaño promedio de cristalita de las muestras de partículas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 obtenidas en los tres medios orgánicos por el método de síntesis SPO.

Tabla III. Tamaño promedio de cristalita de TiO₂ intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos diferentes.

Tamaño de cristalita (nm)	
Acetona	1.05
Etanol	2.33
Isopropanol	2.19

5.1.3 COMPORTAMIENTO ÓPTICO Y ANCHO DE BANDA PROHIBIDA

Los resultados ópticos de absorbancia, transmitancia y ancho de banda prohibida óptico de las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos diferentes se muestran en la Figura 20.

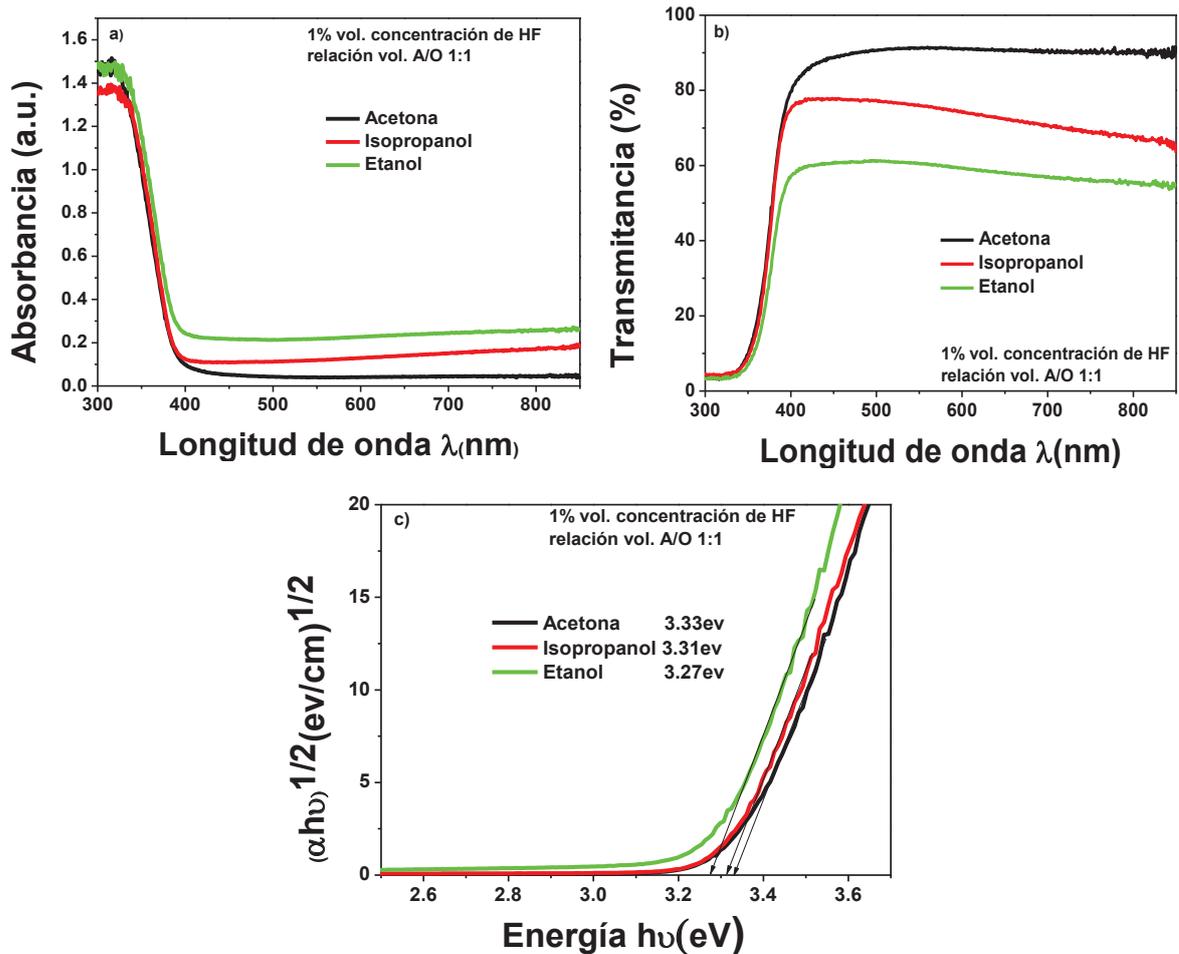


Figura 20. Caracterización óptica de partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos diferentes. a) Absorbancia, b) Transmitancia, c) Ancho de banda prohibida

De la Figura 20 se puede observar que el medio orgánico en el que son crecidas las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco tiene una influencia significativa en las propiedades ópticas del material. Los espectros de absorbancia (Figura 20a) para las

muestras obtenidas en tres diferentes solventes, muestran que las partículas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco tienen buena respuesta en el rango visible y altos valores de absorbancia alrededor de 300 nm. Después de eso, la curva de absorbancia experimenta un rápido decremento hasta 390-400 nm. Las longitudes de onda antes mencionadas corresponden a una energía de fotón alrededor de 3.10 eV, el cual es cercano al ancho de banda prohibida del TiO₂ intrínseco. Consecuentemente, del espectro de transmitancia (Figura 20b) se puede observar dicha influencia del solvente al tomar en cuenta que las partículas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco obtenidas en acetona cuentan con una transmitancia de 90%, en isopropanol alrededor de 77-69% y finalmente en etanol, con menor porcentaje de transmitancia, de 60%. Además de las mediciones ópticas, los valores de ancho de banda prohibida fueron determinados por el método gráfico empleando la relación de Tauc (ecuación 2) (Figura 20c). En la Tabla IV se muestran los valores de ancho de banda prohibida de TiO₂ intrínseco en tres medios orgánicos, que es la extrapolación del régimen lineal con la intercepción en el eje X. En la Figura 21, se muestra el comportamiento del ancho de banda prohibida con respecto al tamaño de cristalita.

Tabla IV. Ancho de banda prohibida óptico de las partículas nanoestructuradas de TiO₂ intrínseco en función de los tres medios orgánicos.

Medio orgánico	Ancho de banda prohibida (eV)
Etanol	3.27
Isopropanol	3.31
Acetona	3.33

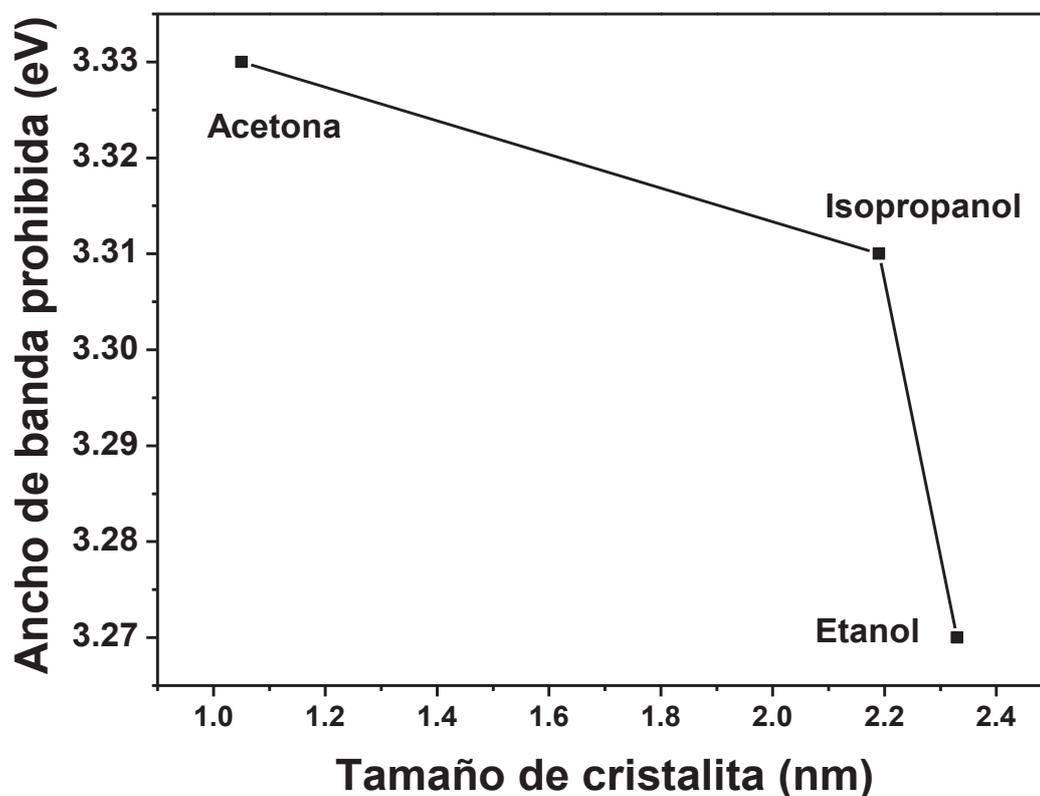


Figura 21. Ancho de banda prohibida contra tamaño de cristalita.

De acuerdo con las Figura 20c y 21 y la Tabla IV, los valores de ancho de banda prohibida ópticos de las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco experimentan una diferencia con respecto al cambio del medio orgánico. Este incremento en el ancho de banda prohibida en el medio acetona puede ser atribuido a la reducción del tamaño de cristalita observado en la caracterización estructural. El efecto del tamaño de cristalita en el ancho de banda prohibida óptico ha sido ampliamente reportado en la literatura y se menciona que el ancho de banda prohibida es inversamente proporcional al tamaño de partícula.¹⁷ El comportamiento óptico observado en el presente estudio tiene buena concordancia con los resultados reportados en la literatura.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE TiO₂:Er (EXTRÍNSECO)

5.2.1 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos de la caracterización morfológica de MEBEC de las partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en acetona (Figura 22), etanol (Figura 23) e isopropanol (Figura 24). Las imágenes corresponden a magnificaciones de 20,000x y barras de referencia de 2 μ m.

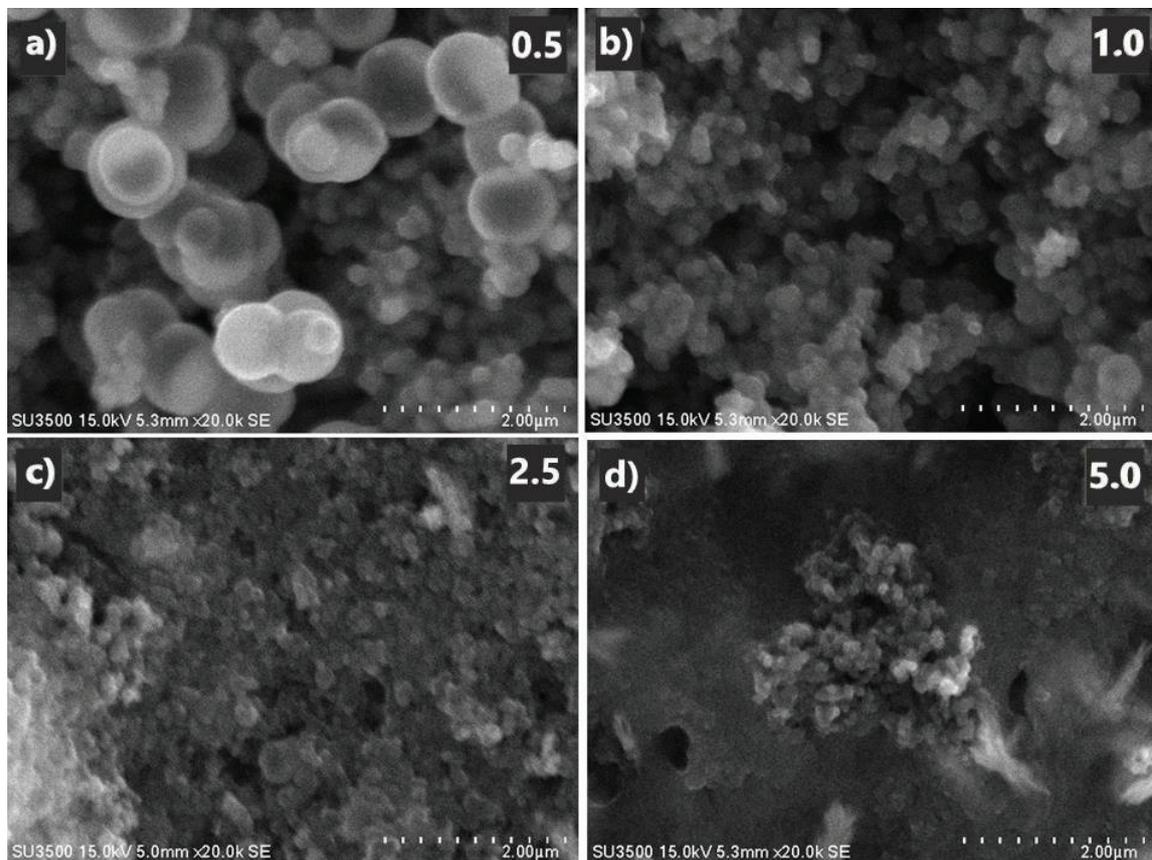


Figura 22. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er 0.5 (a), 1.0 (b), 2.5 (c) y 5.0 (d) % at con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 acetona.

De los resultados de MEBEC de las Figuras 22, 23 y 24, se puede observar que la síntesis de partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er a diferentes concentraciones de

Er (0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) fue posible con el método propuesto de solvo-precipitación orgánica usando 1% vol. de concentración de HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos (acetona, etanol e isopropanol). La morfología de las partículas es esférica para bajas concentraciones de Erblio (0.50% at y 1.00% at), en los tres medios orgánicos. Así mismo, para dichas concentraciones de Er, las partículas se encuentran monodispersas, esto ayuda a obtener un mejor acomodo de las partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ para el diseño de celdas Grätzel.

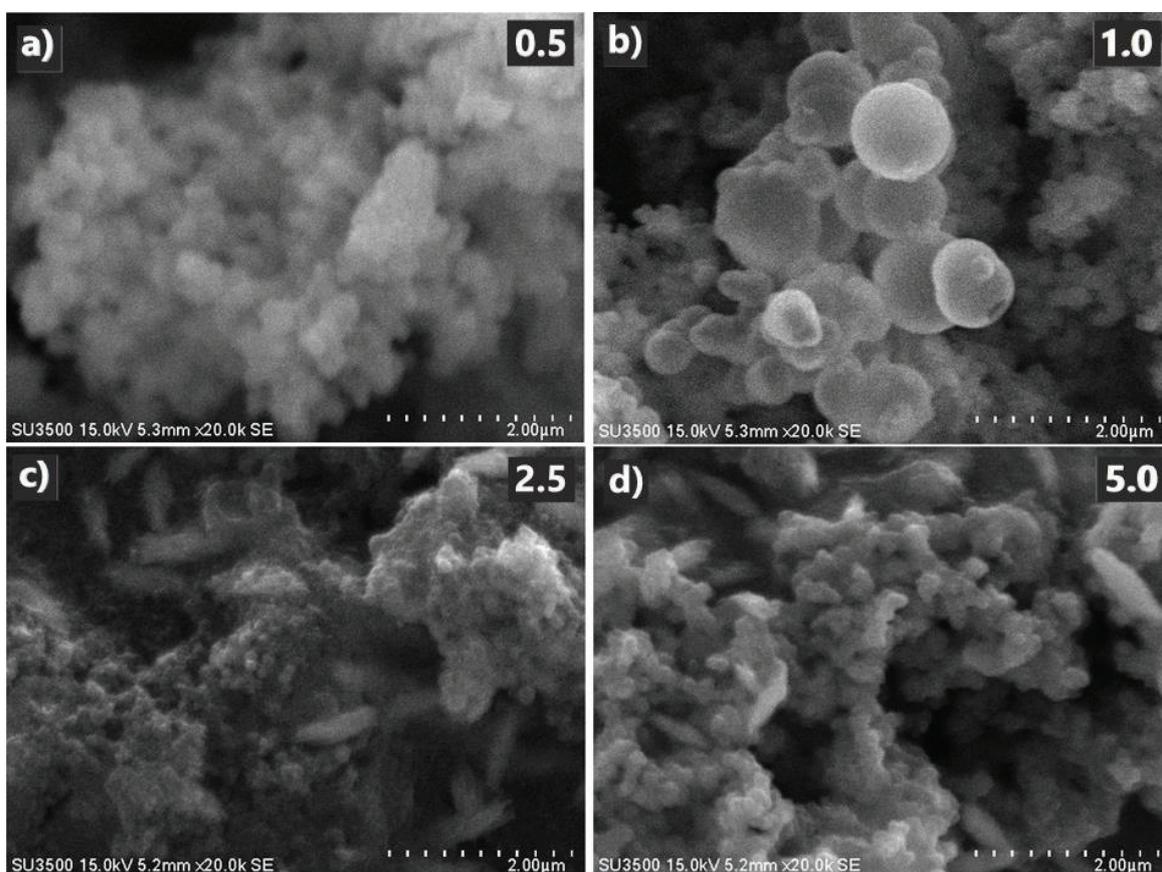


Figura 23. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ 0.5 (a), 1.0 (b), 2.5 (c) y 5.0 (d) % at con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en etanol.

Por otro lado, la morfología de las partículas va cambiando de esferas a reforzamientos cortos discontinuos (*Wiskers*) conforme la concentración de Er aumenta (2.50% at y 5.00% at) en los tres medios orgánicos. Sin embargo, este fenómeno se presenta con mayor énfasis en el medio orgánico isopropanol (Figura 24). Además, a dichas

concentraciones de Er, las partículas parecen estar más compactas y presentan un mayor grado de aglomeración.

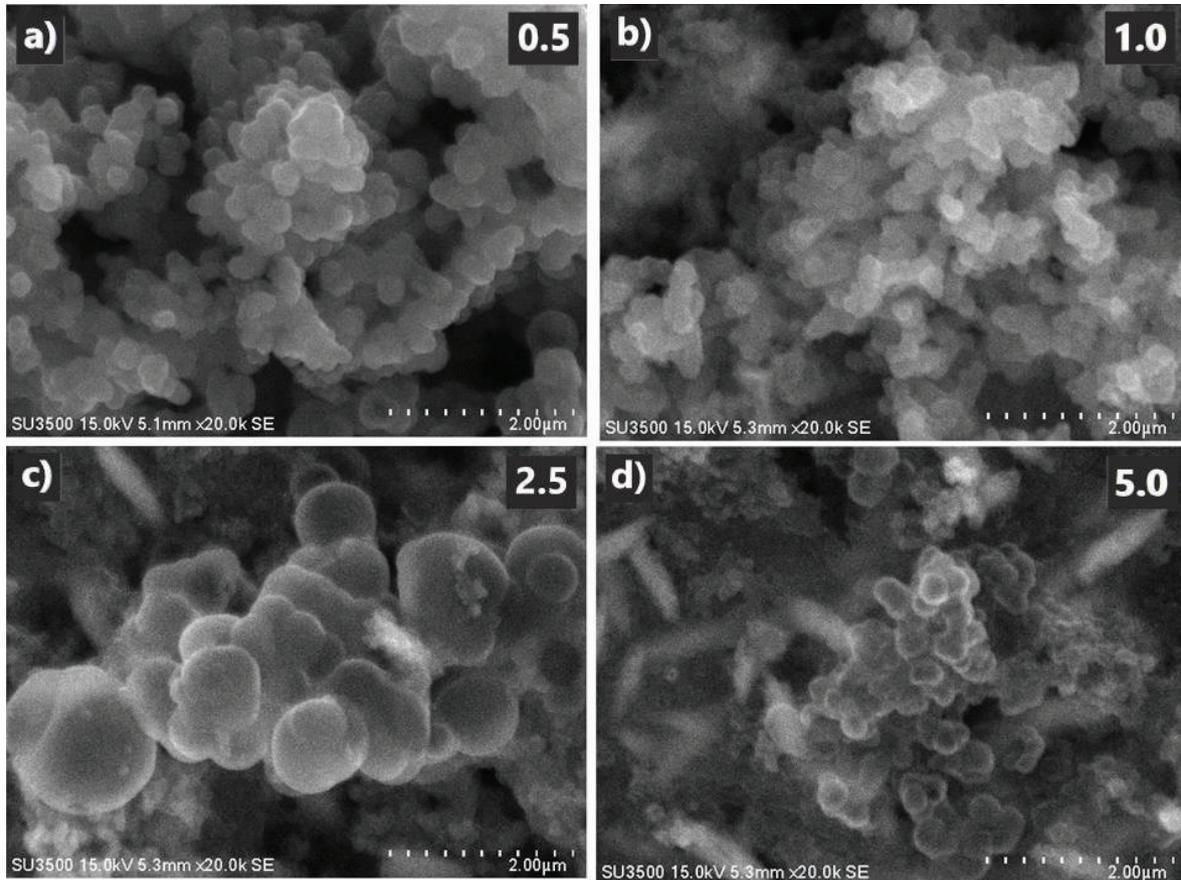


Figura 24. Resultados de MEBEC de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ 0.5 (a), 1.0 (b), 2.5 (c) y 5.0 (d) % at con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en isopropanol.

Tomando en cuenta el tamaño promedio de las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco, se observa que el tamaño promedio de las partículas nanoestructuras de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ es mayor. Los resultados obtenidos por el software *Digimizer Image Analysis* indican que el tamaño promedio de partícula de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ se encuentra en el rango de 200-500 nm. Lo cual permite identificar que el Er actúa como agente modulador del tamaño de partícula.

La Figura 25 muestra un espectro de EDS representativo de partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at Er) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos.

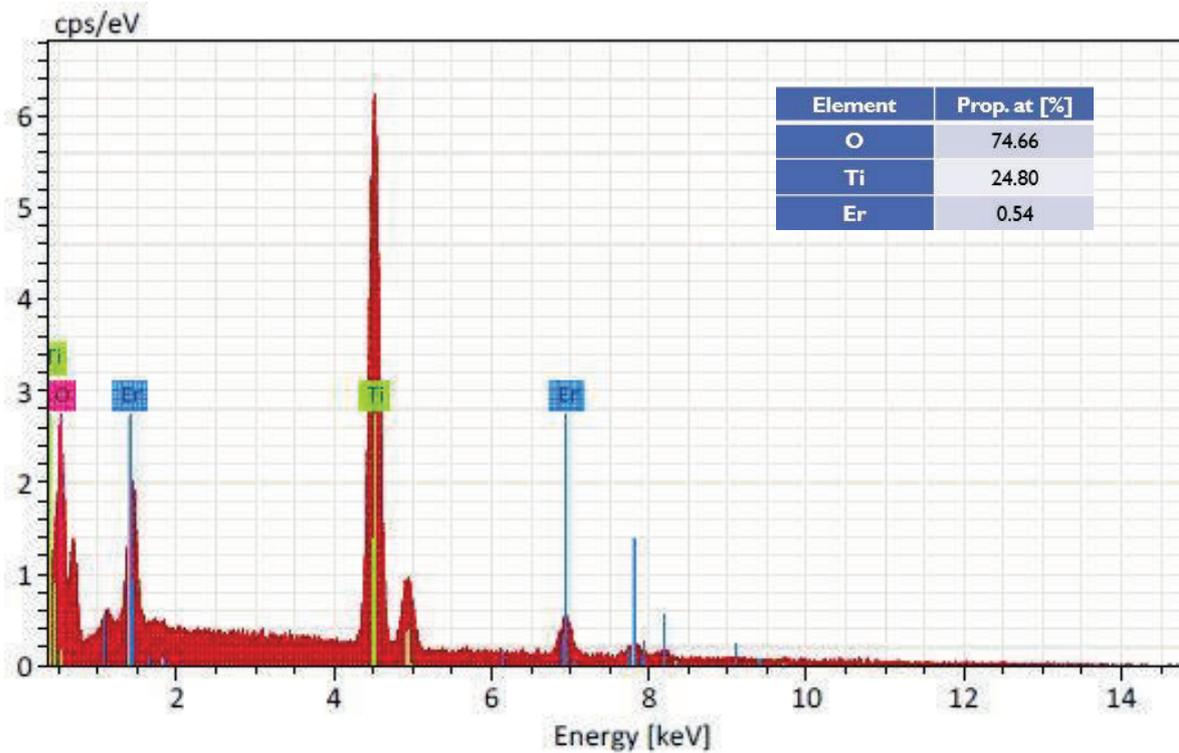


Figura 25. Espectro de EDS representativo de partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at Er) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos.

El análisis por EDS de las partículas obtenidas por SPO (Figura 25) muestra la presencia de Ti, O y Er en proporciones atómicas (%) en buena concordancia estequiométrica y asociadas a la formación de TiO₂:Er.

5.2.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y FASES OBTENIDAS

A continuación, la Figura 26 muestra los resultados de DRX de las partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en acetona (Figura 26a), etanol (Figura 26b) e isopropanol (Figura 26c).

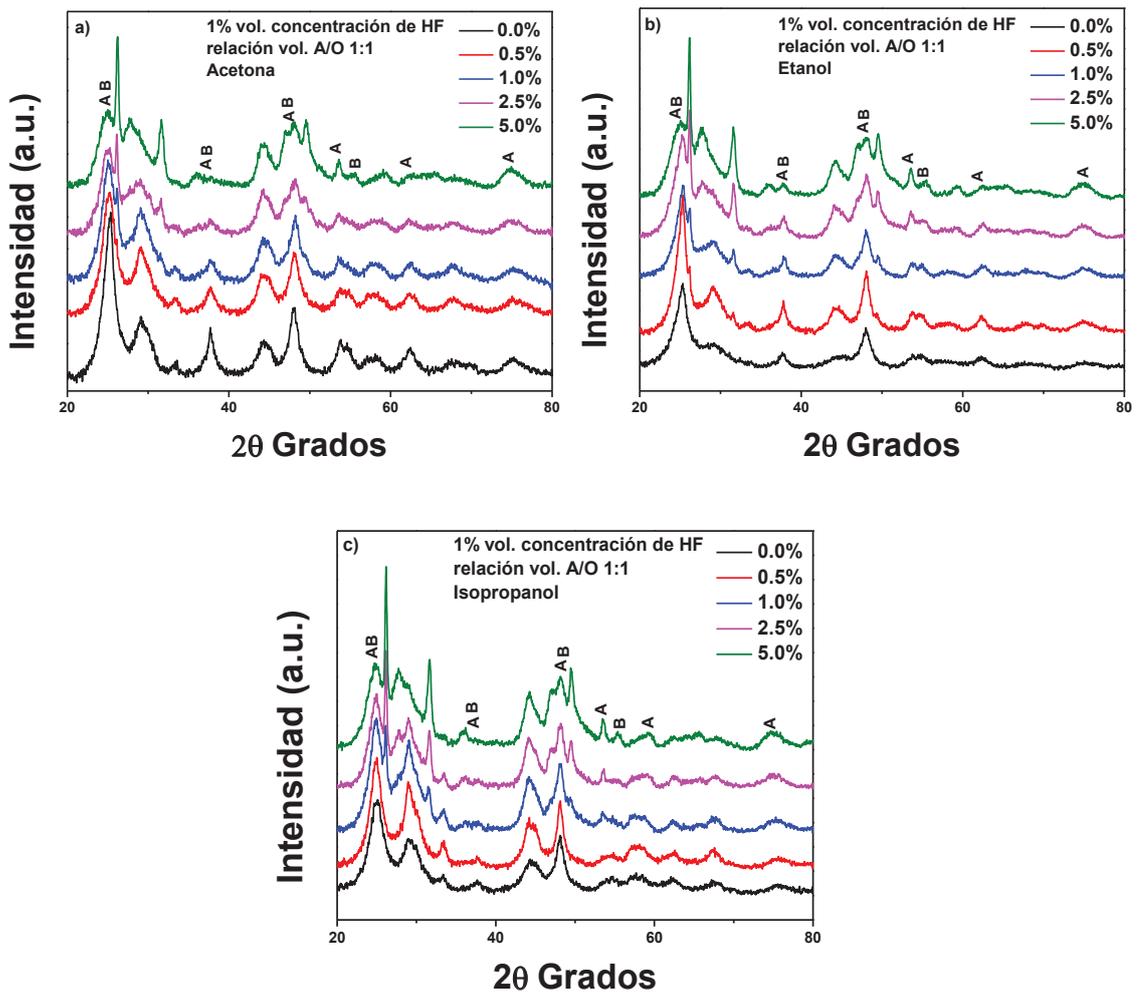


Figura 26. Resultados de DRX de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos. Las fases Anatasa (A) y Brookita (B) corresponden al TiO_2 .

De acuerdo a los resultados de DRX, las partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas por SPO usando 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos diferentes, presentan estructura cristalina. Lo cual, el método de síntesis SPO, permite omitir la aplicación de tratamientos adicionales de recocido para impurificar el TiO_2 . Los picos observados en los patrones de difracción de rayos X corresponden a las fases Anatasa y Brookita del TiO_2 (JCPDS código de referencia: 01-076-1937). En el caso de las partículas obtenidas en el medio orgánico etanol y a una concentración de impurezas de 0.00% at (Figura 26b), se promueve únicamente la formación de la fase Anatasa. Mientras que, a partir de 0.50% at de impurezas, los patrones de DRX de las partículas obtenidas en los tres medios orgánicos se aprecian los picos correspondientes a las fases Brookita y Anatasa. Por otro lado, en el medio orgánico acetona, se observa que los picos de la fase Anatasa están más definidos (Figura 26a). Lo anterior se puede atribuir a un aumento en el grado de cristalinidad. En las muestras obtenidas en los tres medios se observa que, al aumentar la concentración de impureza, los picos son más redondeados lo que puede atribuirse a la incorporación de erbio en el material huésped (TiO_2). También se identificó que a partir de 1.00% at de erbio, se promueve el crecimiento de una nueva fase: Er_2O_3 (JCPDS código de referencia: 01-077-0462), lo que indica que el Er no se incorpora a la red cristalina del TiO_2 y reacciona con el oxígeno presente en el sistema de reacción. La Tabla V muestra el tamaño promedio de cristalita de las partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 en tres medios orgánicos calculado mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 1).

Tabla V. Tamaño de cristalita de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ conforme al medio orgánico y concentración de impureza de Er.

Tamaño de cristalita (nm)			
Concentración de Er (% at)	Acetona	Etanol	Isopropanol
0.00	1.225	1.196	0.956
0.50	1.020	1.426	1.140
1.00	1.007	1.400	1.106

2.50	1.014	0.971	0.998
5.00	0.837	0.833	0.831

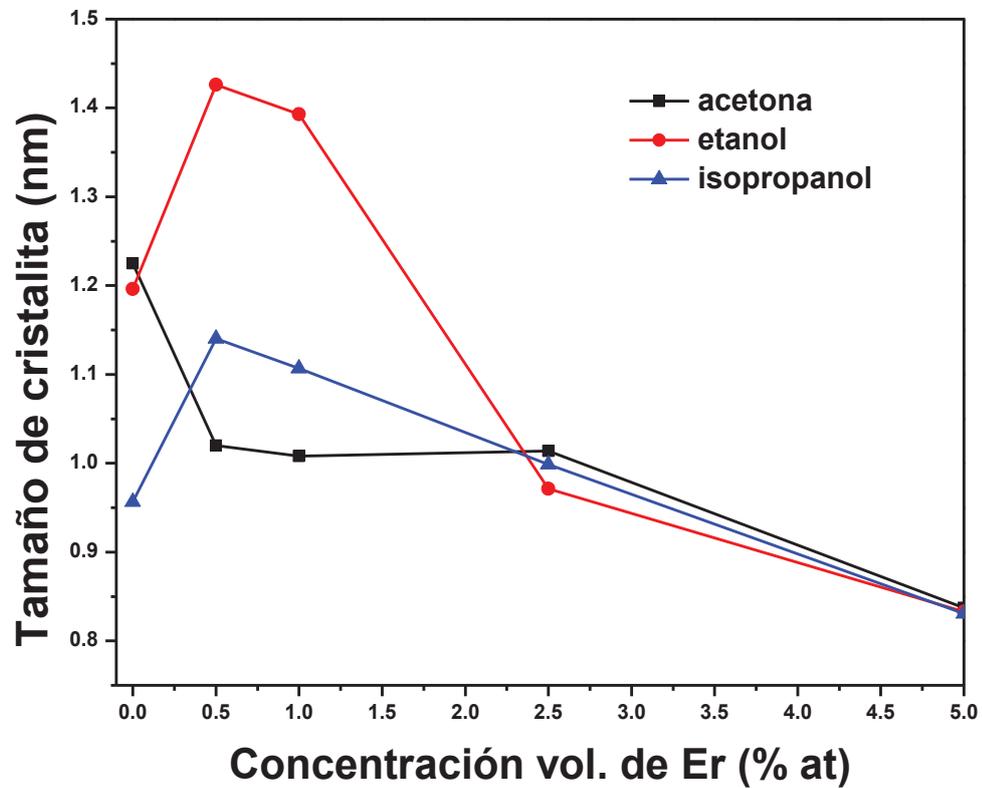


Figura 27. Comportamiento del tamaño de cristalita con respecto a la concentración de Er (%at) en las partículas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas en los tres medios orgánicos.

De acuerdo con la Figura 27, el tamaño de cristalita se reduce en el medio orgánico acetona en 0.5% at de Er (1.02 nm). Mientras que, para los dos medios orgánicos restantes, el tamaño de cristalita aumenta en 0.5% at (1.426 nm en etanol y 1.14 en isopropanol), después se observa un decremento en los tres medios orgánicos. Todas las muestras llegan a un tamaño de cristalita similar en 5.00% at (0.831-0.837 nm).

5.2.3 COMPORTAMIENTO ÓPTICO Y ANCHO DE BANDA PROHIBIDA

5.2.3.1 TiO₂:Er OBTENIDO EN ACETONA

La Figura 28 muestra los resultados de la caracterización óptica de las partículas de TiO₂:Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 obtenidos en el medio orgánico acetona.

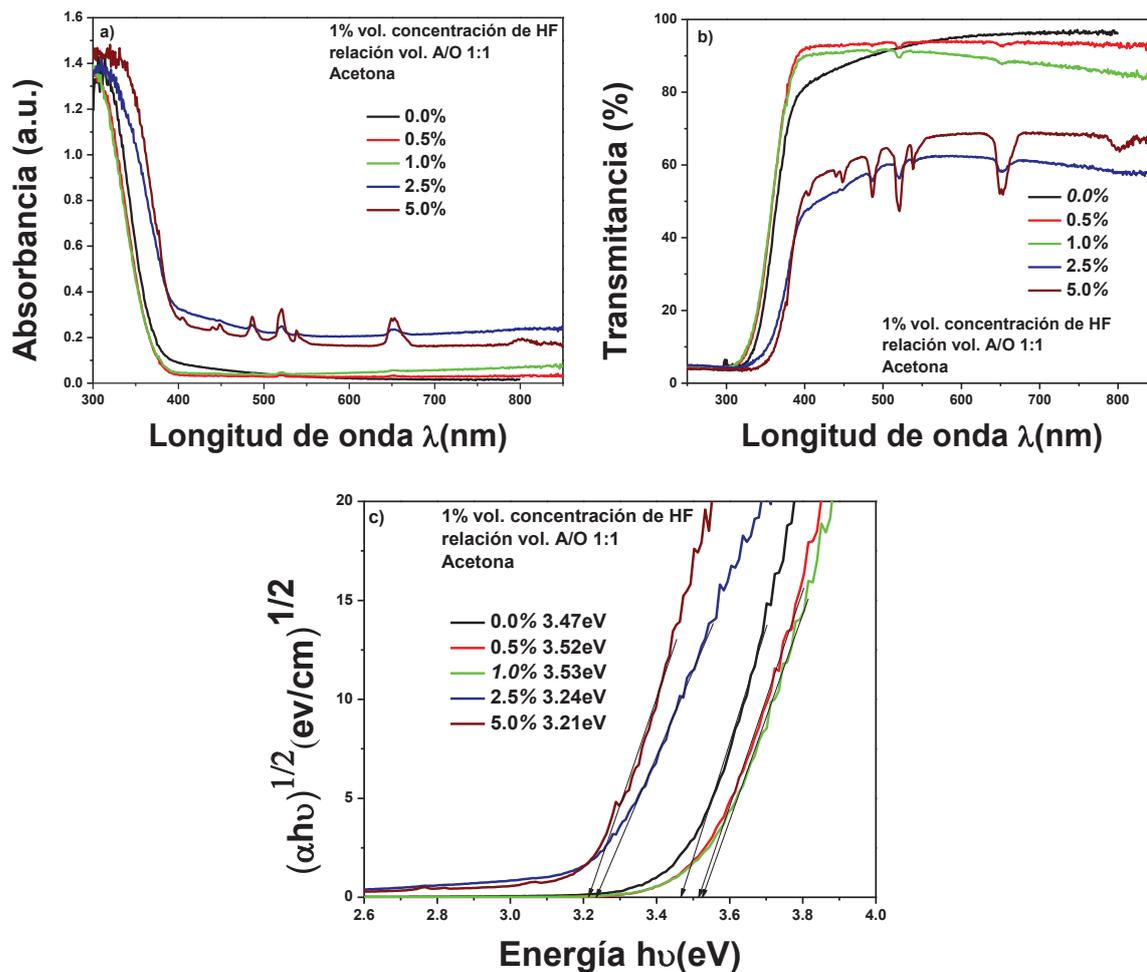


Figura 28. Resultados de absorbancia (a), transmitancia (b) y ancho de banda prohibida óptico (c) de partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) obtenidas en acetona con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1.

De los resultados de la caracterización óptica de las partículas de TiO₂:Er mostrados en la Figura 28, se puede distinguir que la concentración de dopaje de Er influye

fuertemente en las propiedades ópticas del material, ya que hay cambios significativos en los espectros de absorbancia y transmitancia, así como en el ancho de banda prohibida conforme a la concentración de Er. En el espectro de absorbancia, se observa que las partículas presentan alta absorbancia en el rango de 300-390 nm del espectro electromagnético y decae abruptamente para las demás longitudes de onda. Sin embargo, con respecto al borde de absorción óptico del TiO₂ puro (curva negra), el TiO₂:Er a bajas concentraciones (0.50 y 1.00% at) tiene un ligero recorrimiento hacia la izquierda (*blue shift*). Por el contrario, el TiO₂:Er a altas concentraciones (2.50 y 5.00% at) muestra mayor absorción, con un recorrimiento hacia la derecha (*red shift*). Los corrimientos del borde de absorción del TiO₂:Er pueden ser atribuidos a la introducción de defectos y/o niveles de impureza, sustituyendo una pequeña parte de iones Ti⁴⁺ por Er, en la red cristalina. Así mismo, del espectro de transmitancia se observa que el material con concentración de Er de 0.50% at transmite alrededor de 92%, seguido de la curva con concentración de Er de 1.00% at que transmite 90%, la curva con 5.00% at transmite alrededor de 65% y, por último, la curva con 2.50% at transmite 60% del espectro electromagnético. Las bandas de absorción observadas dentro rango del espectro visible para las muestras de TiO₂:Er, pueden ser atribuidas a la sustitución de Er por átomos de Ti en el TiO₂. También se observa en las gráficas de absorbancia y transmitancia que las bandas en el rango visible son más pronunciadas conforme aumenta la concentración de Er. Así mismo, las variaciones en el ancho de banda prohibida óptico de las partículas de TiO₂:Er se atribuye a los recorrimientos de los bordes de absorción en los espectros de absorbancia y transmitancia. Las muestras con mayor concentración de Er, 5.00% at y 2.50% at, cuentan con un ancho de banda prohibida menor de 3.21 eV y 3.24 eV, respectivamente. Mismas muestras que presenta un tamaño de cristalita menor en los resultados de DRX. Se esperaba que a menor tamaño de cristalita aumentara el ancho de banda prohibida, como en el caso del TiO₂ puro. Sin embargo, se observa que el ancho de banda prohibida no sólo está relacionado con el tamaño de cristalita, sino también con la cantidad de impurezas y/o defectos que se introducen a la red cristalina. A partir de estos resultados, se puede decir que el dopaje del TiO₂ con Er a altas concentraciones promueve una reducción del ancho de banda prohibido del material,

así como una reducción en el tamaño de cristalita, por medio del método de síntesis SPO. La Tabla VI muestra los valores de ancho de banda prohibida para las partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 obtenidas en medio orgánico acetona.

Tabla VI. Valores de ancho de banda prohibida de partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er obtenidas en medio orgánico acetona en función de la concentración de Er.

Concentración de Er (% at)	Ancho de banda prohibida (eV)
0.00	3.47
0.50	3.52
1.00	3.53
2.50	3.24
5.00	3.21

5.2.3.2 TiO₂:Er OBTENIDO EN ETANOL

La Figura 29 muestra los resultados de absorbancia (Figura 29a), transmitancia (Figura 29b) y ancho de banda prohibida óptico (Figura 29c) de las partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 obtenidos en el medio orgánico etanol. En los resultados de la Figura 29, se observa que no solo la concentración de Er influye en las propiedades ópticas de las partículas de TiO₂:Er, sino que además, influye el medio orgánico donde crecen por el método de SPO. Como también se observó en el caso del TiO₂ intrínseco. De la Figura 29, se aprecia que en el caso del medio orgánico etanol ocurre algo interesante, pues no hay cambios significativos entre los comportamientos de las curvas a partir de 0.50% at de Er. Por otro lado, aparecen las bandas en el rango visible del espectro electromagnético, en los espectros de absorbancia y transmitancia, lo que indica la sustitución de átomos de Ti⁴⁺ por átomos de Er en la red cristalina de TiO₂. Los valores de transmitancia para las concentraciones de Er de 0.50% at y 2.50% at son similares de alrededor de 88%, para 1.00% at de 85% y por último, para 5.00% at aproximadamente entre 83-92%. De la misma manera, los valores del ancho de

banda prohibida de las muestras con Er no presentan cambios significativos y la muestra de TiO₂ con 0.00% at Er tiene un menor ancho de banda prohibida (3.27 eV).

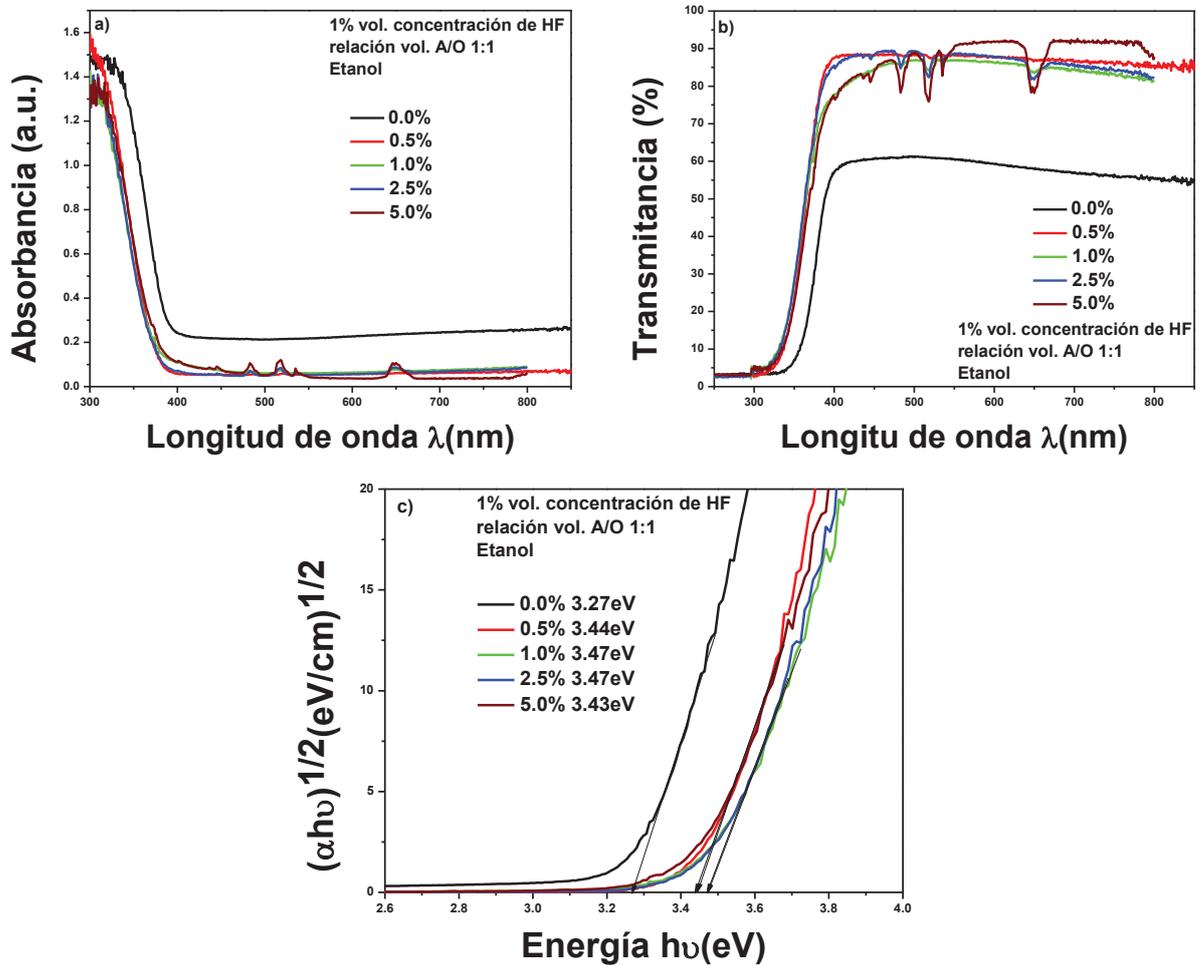


Figura 29. Resultados de la caracterización óptica de partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00 % at) obtenidas en etanol con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1.

La Tabla VII muestra los valores de ancho de banda prohibida para las partículas nanoestructuradas de TiO₂:Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) obtenidas en medio orgánico etanol con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1.

Tabla VII. Valores de ancho de banda prohibida de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas en medio orgánico etanol en función de la concentración de Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at).

Concentración de Er (% at)	Ancho de banda prohibido (eV)
0.00	3.27
0.50	3.44
1.00	3.47
2.50	3.47
5.00	3.43

5.2.3.3 $\text{TiO}_2\text{:Er}$ OBTENIDO EN ISOPROPANOL

La Figura 30, corresponde a los resultados de la caracterización óptica de absorbancia (Figura 30a), transmitancia (Figura 30b) y ancho de banda prohibida óptico (Figura 30c) de las partículas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) obtenidos en el medio orgánico isopropanol con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1. Los resultados de las partículas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas en el medio orgánico isopropanol, indican que las propiedades ópticas del material son modificadas conforme cambia el medio orgánico y la concentración de Er, como los resultados ópticos anteriores. En el espectro de absorbancia, se aprecia que las partículas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ presentan alta absorbancia en el rango de 300 nm a 370 nm, aproximadamente. Después decae la curva de absorbancia para las demás longitudes de onda. Con respecto a la curva con concentración de Er de 0.00% at, las demás curvas experimentan un recorrimiento hacia la izquierda y responden en menor medida en el visible. A su vez, en el espectro de transmitancia, dichas curvas muestran mayor transmisión con respecto al TiO_2 puro. Las curvas con 0.05% at y 1.00% at transmiten 95%, la curva con 0.00% at transmite 78% y las curvas con 2.50% at y 5.00% at incrementan su transmisión conforme aumenta la longitud de onda. De igual manera que las muestras anteriores, se observan bandas en los espectros de absorbancia y transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético, atribuidas a la incorporación de Er en las

muestras de TiO_2 . En el caso de usar isopropanol como medio orgánico para la obtención de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$, la impurificación no tiene un comportamiento sistemático conforme al ancho de banda prohibida y la concentración de Er. El valor más bajo de ancho de banda prohibida se consiguió a la mayor concentración de Er (3.39 eV). Sin embargo, el TiO_2 puro (curva negra) cuenta con un ancho de banda prohibida menor (3.36 eV). La Tabla VIII muestra los valores de ancho de banda prohibida para las partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at) con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1 obtenidas en medio orgánico isopropanol.

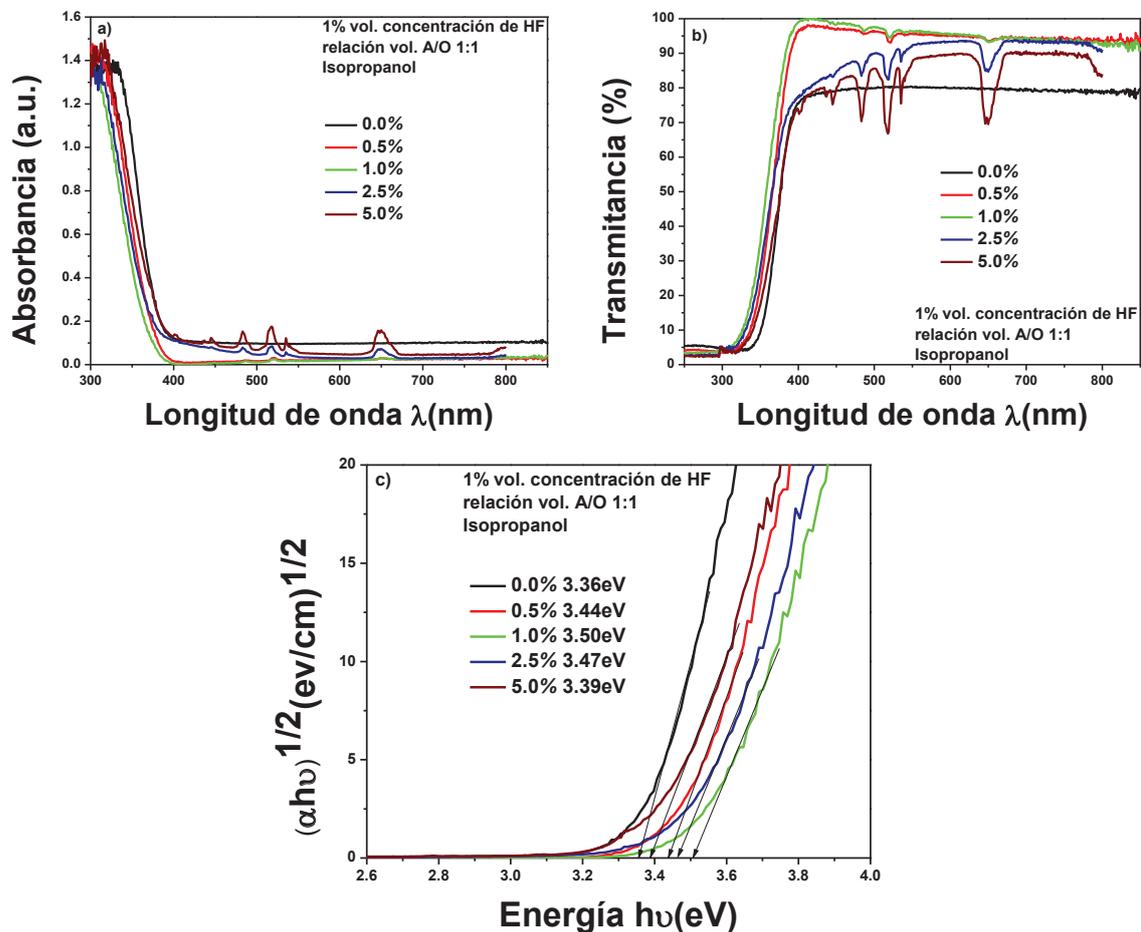


Figura 30. Resultados de la caracterización óptica de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00 % at) obtenidas en isopropanol con 1% vol. HF y relación vol. A/O 1:1

Tabla VIII. Valores de ancho de banda prohibida de partículas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ obtenidas en medio orgánico isopropanol en función de la concentración de Er (0.00, 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00% at).

Concentración de Er (% at)	Ancho de banda prohibido (eV)
0.00	3.36
0.50	3.44
1.00	3.50
2.50	3.47
5.00	3.39

La Figura 31 muestra el comportamiento del ancho de banda prohibida con respecto a la concentración de Er (% at) de las partículas de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ en los tres medios orgánicos.

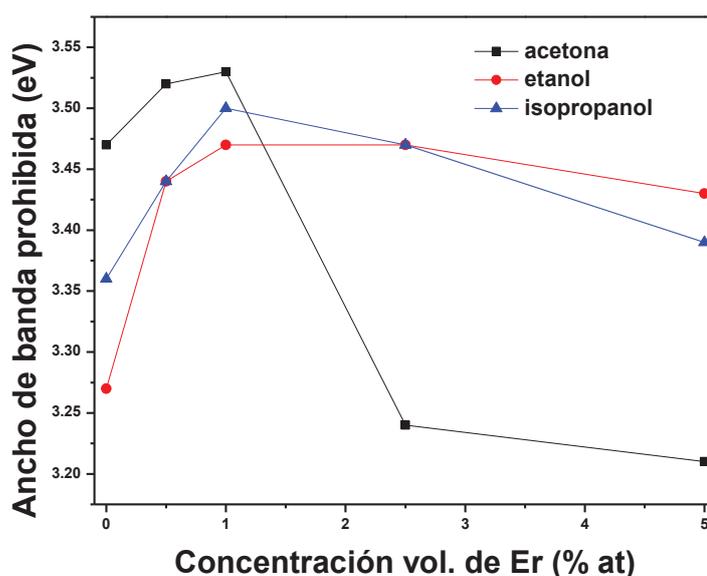


Figura 31. Comportamiento del ancho de banda prohibida con respecto a la concentración de Er (% at) en tres medios orgánicos diferentes.

Del gráfico de la Figura 31, se define que para el medio orgánico acetona, los valores del ancho de banda prohibida de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Er}$ incrementan ligeramente a bajas concentraciones de Er (0.50% at y 1.00% at) y después caen abruptamente para mayores concentraciones de Er (2.50% at y 5.00% at). En el caso de usar etanol, las

propiedades ópticas no son influenciadas significativamente para las diferentes concentraciones de Er y el ancho de banda prohibida incrementa con respecto a la muestra con 0.00% at de Er. Finalmente, para el medio orgánico isopropanol el ancho de banda prohibida tiene un comportamiento similar que en el caso de usar acetona, pero con valores de ancho de banda prohibida más elevados.

5.3 COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO DESARROLLADOS

Las Figuras 32 y 33 muestran los resultados de las curvas I-V obtenidas para los electrodos de trabajo basados en estructuras ITO/TiO₂/clorofila e ITO/TiO₂/clorofilamoras con contraelectrodos circulares (diámetro = 3 mm) de grafito (C) y plata (Ag). Además, la Figura 34 muestra una gráfica de barras de los valores de resistencia en oscuridad (D) y bajo iluminación (L) para cada muestra.

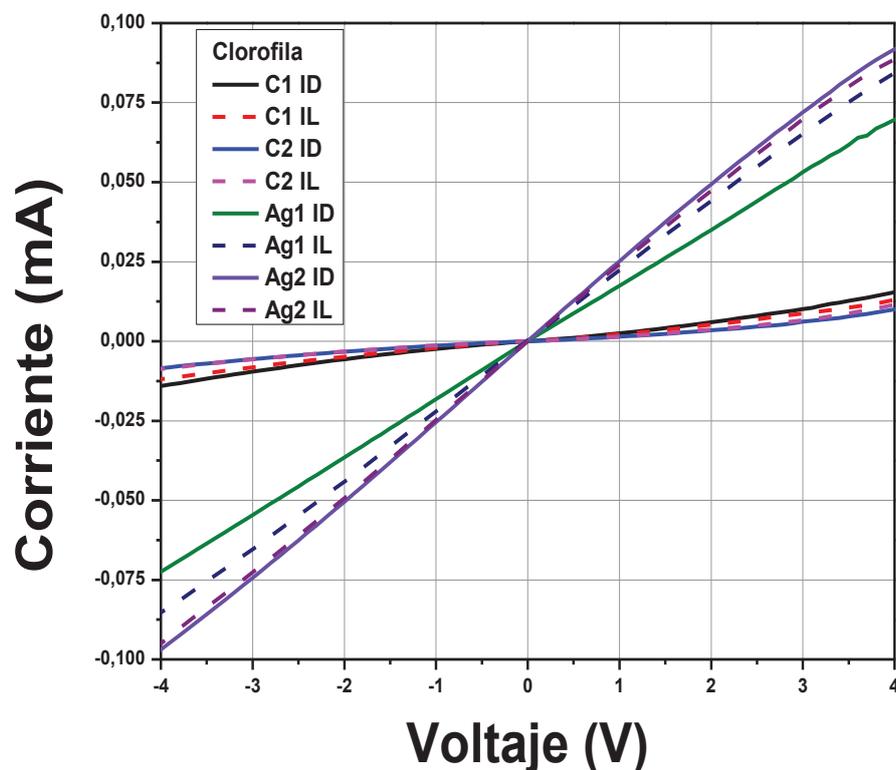


Figura 32. Curvas I-V en oscuridad (ID) y bajo iluminación (IL) de los electrodos de trabajo usando clorofila y contraelectrodos de grafito y plata

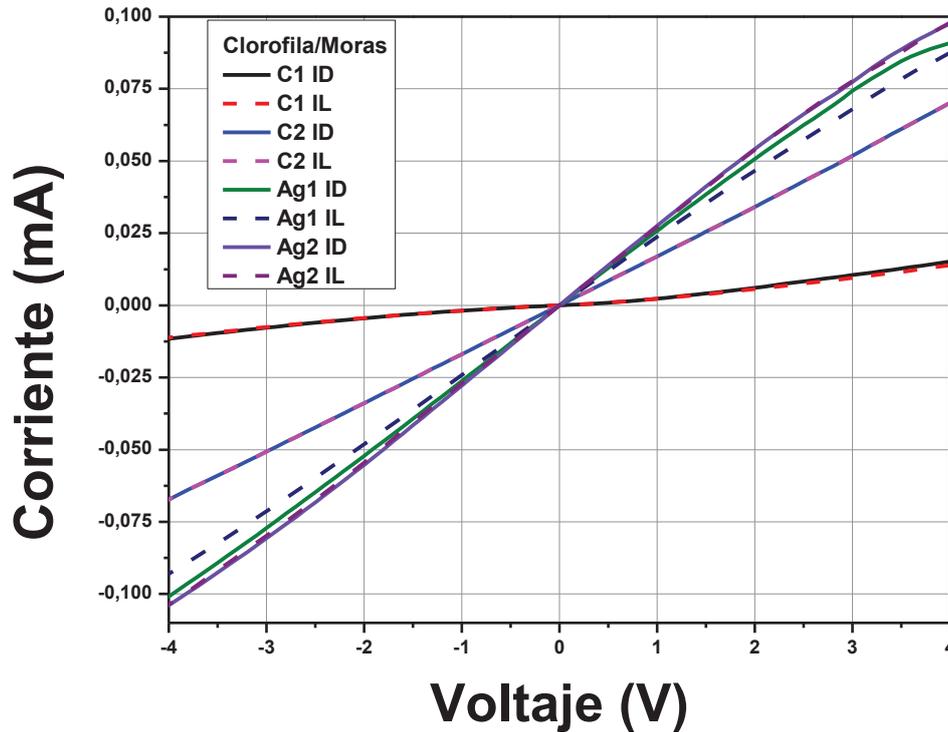


Figura 33. Curvas I-V en oscuridad (ID) y bajo iluminación (IL) de los electrodos de trabajo usando clorofila/moras y contraelectrodos de grafito y plata.

La Figura 32 muestra los resultados de resistencia de las curvas I-V para el electrodo de trabajo compuesto de ITO/TiO₂/clorofila con dos tipos de contraelectrodos (grafito C y plata Ag). En general, se observa que los contraelectrodos de Ag resultan en un sistema menos resistivo en comparación con el C. Esto nos dice que a pequeños valores de voltaje la corriente incrementa rápidamente. Por el contrario, las curvas con contraelectrodos de C se acercan más al eje X, con valores de corriente menores. Este fenómeno puede deberse a una mejor afinidad de la función trabajo de la Ag con el colorante y el ITO. En algunos casos, cuando el electrodo de trabajo es caracterizado bajo iluminación muestra menor resistencia que en oscuridad, como se observa en la gráfica de la Figura 34 (CC2 y CAg1).

La Figura 33 muestra los resultados de resistencia de las curvas I-V para el electrodo de trabajo compuesto de ITO/TiO₂/clorofila-mora con dos tipos de contraelectrodos (C y Ag). Se pueden observar curvas muy parecidas a los resultados anteriores, donde la

Ag presenta valores de resistencia menores que el C. Sin embargo, las curvas de C2 se asemejan a las curvas usando Ag, pero con valores de corriente menores. En general, los valores de resistencia en el sistema de electrodo de trabajo son más pequeños usando la mezcla de clorofila-moras y contraelectrodos de Ag. La distancia de los contactos no muestra una consistencia de valores resistivos por lo que, aparentemente, no tiene mucha influencia en el sistema de electrodo de trabajo ITO/TiO₂/colorante.

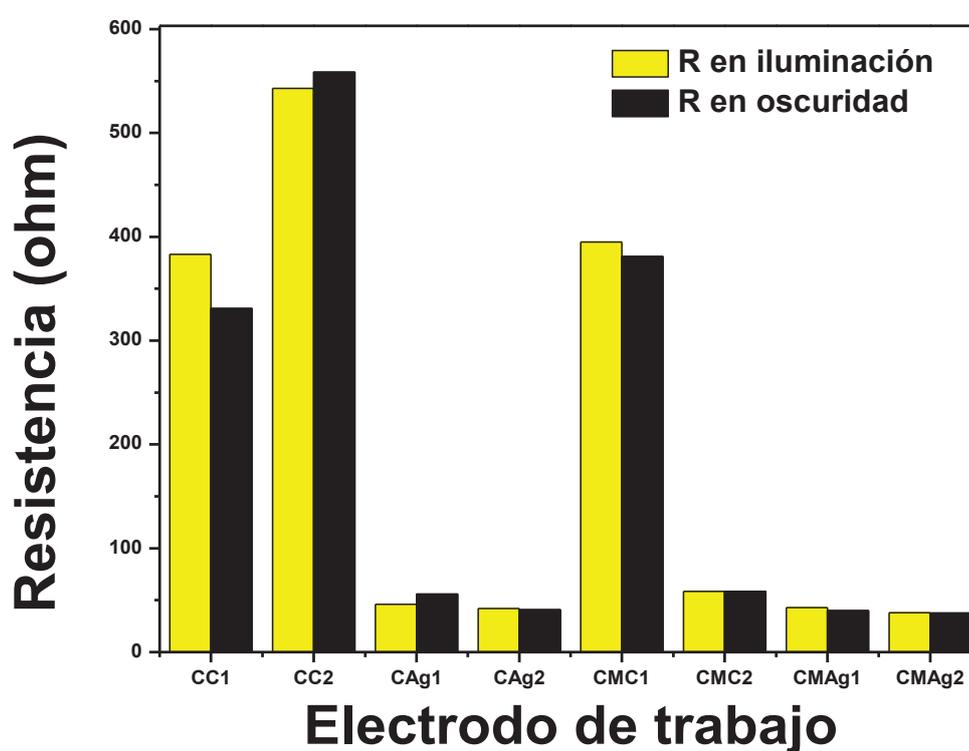


Figura 34. Valores de resistencia de los electrodos de trabajo de una celda Grätzel. ITO/TiO₂/clorofila (CC1, CC2, CAg1 y CAg2) e ITO/TiO₂/clorofila-mora (CMC1, CMC2, CMAg1 y CMAg2).

La Tabla IX muestra los resultados de la resistencia de los electrodos de trabajo con dos tipos de colorantes (clorofila y clorofila-moras) y contraelectrodos (grafito C y plata Ag) calculados a partir de los datos I-V en iluminación y en oscuridad.

Tabla IX. Resultados de resistencia en iluminación y oscuridad de los electrodos de trabajo con dos tipos de colorante y contraelectrodos.

Colorante	Contacto	Resistencia en iluminación (Ω)	Resistencia en oscuridad Ω
Clorofila	Grafito (C1)	383	331
Clorofila	Grafito (C2)	543	558.5
Clorofila	Plata (Ag1)	46	56
Clorofila	Plata (Ag2)	42	40.9
Clorofila/Moras	Grafito (C1)	395	381
Clorofila/Moras	Grafito (C2)	58.5	58.50
Clorofila/Moras	Plata (Ag1)	43	40
Clorofila/Moras	Plata (Ag2)	38	37.7

De acuerdo a los resultados, el fenómeno observado en cuanto al comportamiento de las curvas I-V y los valores de resistencia se puede asociar a la ausencia del electrolito requerido para completar la celda Grätzel, el cual tiene la función de difundir los portadores de carga hacia el colorante. Por lo tanto, cuando el sistema es iluminado se genera una gran cantidad de portadores en el colorante, los cuales son transferidos al TiO_2 , después al ITO y luego al contraelectrodo. Dichos portadores no pueden romper con facilidad la barrera de depleción creada entre el colorante y el contraelectrodo para difundirse libremente a través del sistema.

6 CONCLUSIONES

Se obtuvieron exitosamente partículas esféricas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco e impurificado con Er ($\text{TiO}_2:\text{Er}$) a temperatura ambiente por medio del método de síntesis propuesto denominado solvo-precipitación orgánica (SPO) en tres medios orgánicos (acetona, etanol e isopropanol) y empleando 1% vol. de HF y relación vol. A/O 1:1.

Las partículas nanoestructuradas de TiO_2 intrínseco obtenidos mediante la técnica de síntesis propuesta, se caracterizan por presentar un tamaño promedio de partícula en el rango de 120 a 200 nm, las cuales están formadas por cristalitas de 1.05 nm (acetona), 2.33 nm (etanol) y 2.19 nm (isopropanol). También, Por otro lado, se demostró que medio orgánico tiene un efecto importante en el tipo de fases formadas y la morfología. En el sistema de síntesis con acetona se obtiene la fase Anatasa en forma esférica, con tamaño de partícula más uniforme y superficie rugosa. Respecto al comportamiento óptico de las partículas nanoestructuradas de TiO_2 obtenidas se determinó que presentan altos porcentajes de transmitancia en el rango visible y un ancho de banda prohibida de 3.33 eV (acetona), 3.27 eV (etanol) y 3.31 eV (isopropanol).

Para el TiO_2 impurificado con Er, el tamaño promedio de partícula está en el rango de 200 a 500 nm, lo cual permite identificar que el Er actúa como agente modulador del tamaño de partícula. De manera contraria, el tamaño de cristalita disminuye a mayor concentración de Er, en los tres medios orgánicos. Para bajas concentraciones de Er (0.50% at y 1.00% at), la morfología de las partículas es esférica y se encuentran monodispersas. Sin embargo, para altas concentraciones de Er (2.5% at y 5.00% at), la morfología va cambiando de esferas a reforzamientos cortos discontinuos (*wiskers*) y presentan un mayor grado de aglomeración. Por otra parte, el Er agregado desde bajas concentraciones (1% atómico) promueve el crecimiento de la fase Brookita a temperatura ambiente en el método de síntesis SPO. Los espectros de absorbancia del $\text{TiO}_2:\text{Er}$ muestran absorción en el UV en los tres medios orgánicos y se observan ligeros recorrimientos del borde de absorción. En los espectros de absorbancia y

transmitancia se observan bandas en el visible (486 nm, 521 nm, 653 nm) que se agudizan conforme aumenta la concentración de Er. Los valores de ancho de banda prohibida de las muestras en los tres medios orgánicos tienden a bajar a altas concentraciones de Er (2.5% at y 5.00% at). En el medio orgánico acetona se obtuvo el valor de ancho de banda prohibida menor de 3.22 eV.

Para la elaboración de los electrodos de trabajo, se eligió la muestra de TiO₂ intrínseco con morfología esférica y menor tamaño de cristalita que corresponde a la M1 de la Tabla I. Los electrodos de trabajo para una celda Grätzel están basados en la estructura ITO/TiO₂/colorante, con dos tipos de colorante (clorofila y clorofila-mora) y dos contraelectrodos (grafito C y plata Ag). De los resultados de I-V se observa que la estructura ITO/TiO₂/clorofila-mora, usando Ag como contraelectrodo, deriva en un sistema menos resistivo, lo que indica que a pequeños valores de voltaje la corriente incrementa con mayor rapidez con respecto a la estructura ITO/TiO₂/clorofila. Lo cual resulta en la estructura más adecuada para su aplicación en el desarrollo de electrodos de trabajo con valores de resistencia de 37.7 Ω en oscuridad 38 Ω bajo iluminación.

7 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTURO

- Optar por solventes diferentes en el método de síntesis SPO, con el fin de analizar los efectos morfológicos, ópticos y/o eléctricos que se puedan efectuar en el semiconductor TiO_2 .
- Optimizar los parámetros de procesamiento de $\text{TiO}_2:\text{Er}$ en el método de síntesis SPO para evitar la mezcla de fases y promover el crecimiento de la fase deseada para celdas Grätzel.
- Tomar en cuenta otras técnicas de caracterización para un análisis más profundo del material TiO_2 que permita determinar la concentración de portadores y el comportamiento eléctrico mediante curvas CV para determinar la resistividad en los materiales individuales y las heteroestructuras.
- Implementación, desarrollo y análisis de TiO_2 intrínseco e impurificado con Er en celdas Grätzel, considerando agregar el electrolito para completar la celda Grätzel y cerrar el circuito.

8 REFERENCIAS

1. Boylestad, "electrónica: Teoría de circuitos", 6^a. Ed.
2. Mohammad T. K. et al., "A review: Comparative studies on different generation solar cells technology", International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh, 2014.
3. Bart Roose, et al., "Doping of TiO₂ for sensitized solar cells", Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 8326.
4. Sarita B. et al., "Recent advances and future prospects for dye sensitized solar cells: A review", Int. Jour. Sci. Res. Pub., 2015, 5, 2250-3153.
5. <https://gcell.com/dye-sensitized-solar-cells/advantages-of-dscc/efficiency>
6. Fan Sheng-Qiang et al., "Fabrication of Nano-TiO₂ coating for dye-sensitized solar cell by vacuum cold spraying at room temperature", Journal of thermal spray technology vol. 16(5-6) 2007.
7. T. Trupke et al., "Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light", J. Appl. Phys. 2002, 92(7), 4117-4122.
8. Seigo Ito et al., "High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness", Adv. Mater. 2006, 18, 1202-1205.
9. Jae-Yup K. et al., "Preparation of highly ordered mesoporous Al₂O₃/TiO₂ and its application in dye-sensitized solar cells", Langmuir, 2010, 26(4), 2864-2870.
10. Asha A. M. et al., "Electrical and optical properties of electrospun TiO₂-graphene composite nanofibers and its application as DSSC photo-anodes", RSC Advances, 2012, 2, 13032-13037.
11. S. Meng et al., "Natural dyes adsorbed on TiO₂ nanowire for photovoltaic applications: Enhanced light absorption and ultrafast electron injection", Nano letters, 2008, 8, 3266-3272.
12. N. Sekar and V. Y. Gehlot, "Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments", Resonance, 2010.
13. Jason B. Baxter and Eray S. Aydil, "Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires", Solar energy materials & Solar cells 90, 2006, 607-622.

14. A. Birkel et al., "Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on SnO₂ nanocrystals prepared by microwave-assisted synthesis", *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5392-5400.
15. R. Vasanthapriya et al., "Synthesis and characterization of SnO₂ nanostructures for dye-sensitized solar cells", *Materials Letters*, 2018, 220, 218-221.
16. Byranvand M. M. et al., "A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods", *JNS*, 3, 2013, 1-9.
17. R. Vijayalakshmi et al., "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods", *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2012, 4(2):1183-1190.
18. Sankar S. and Gopchandran K., "Effect of annealing on the structural, electrical, and optical properties of nanostructured TiO₂ thin films", *Cryst. Res. Technol.* 44, No.9 (2009) 989-994.
19. Kumar G. S. and Rao K. S. R., "polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process", *Nanoscale*, 2014, 6, 11574.
20. Pacheco D., et al., "Estudio DFT de propiedades Estructurales y Electrónicas del Óxido de Titanio en sus Fases: Rutilo, Anatasa y Brookita", Medellín Colombia, *Revista Colombiana de Materiales* No. 5 pp. 179-185 (2013).
21. Mukes K. et al., "Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications", *Chem. Rev.* 2014, 114, 9662-9707.
22. Xiaobo C. y Clemens B., "The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N-, and S-doped TiO₂ nanomaterials", *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130.
23. Adriana Zaleska, "Doped-TiO₂: A review", *RPE* 2008, 2, 157-164.
24. Xie G. et al., "application of upconversion luminescence in dye-sensitized solar cells", *Chinese Sci. Bull.*, 2011, 56, 1.
25. J. Wang et al., "application of Y₂O₃:Er³⁺ nanorods in dye-sensitized solar cells", *Chem. Sus. Chem.*, 2012, 5, 1307-1312.
26. Shi-Hua H., "Effects of Eu³⁺ and Er³⁺ doping on photoelectrical performance of dye-sensitized solar cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96, 3108-3113.

27. Guo-Bin S. and G. P. Demopoulos, "near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells via the insertion of an upconverter-TiO₂ nanocomposite layer", *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4373-4377.
28. REN21 "Renewables 2018 Global Status Report", Renewable Energy Policy Network for the 21st Century.
29. K. Ranabhat et al., "An introduction to solar cell technology", *iipp.*, 405, 2016, 481-491.
30. Dieter K. Schroder, "semiconductor material and device characterization", Third edition, Arizona State University.
31. R. A. Serway and R. J. Beichner, "Física para ciencias e ingeniería", 5ta Ed. Vol. 2.
32. S. S. Verma, "Next generation solar cells, the future of renewable energy", *Dep. Phys.*, Akshay Urja RE, 2016.
33. A. Fujishima et al., *Industrial Science*, 1971, 23, 363.
34. O' Regan and M. Grätzel, "A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 1991, 353, 737-740.
35. M. K. Assadi et al., "Recent progress in perovskite solar cells", *Ren. Sus. Energ. Rev.*, 2018, 81, 2812-2822.
36. https://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
37. A. Kojima et al., "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17), 6050–6051.
38. J.-H. Im et al., "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale*, 2011, 3, 4088–4093.
39. Jin-Yun Liao et al., "Effect of TiO₂ morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres", *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 7910.
40. Liyuan H. et al., "Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells", *Appl. Phys. Lett.* 84, 2433 (2004).
41. <https://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/impact-of-both-series-and-shunt-resistance>
42. Charles Kittel, "Introducción a la física del estado sólido", 3ª. Ed.

43. X. Li et al., "High performance solar cells based on graphene/GaAs heterostructures", Depto. Inf. Sci. Elect. Engi.
44. C.C. Chung et al., "Efficiency improvement of InGaP/GaAs/Ge solar cells by hydrothermal-deposited ZnO nanotube structure", *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9, 338.
45. X. Yin et al., "19.2% efficient InP heterojunction solar cell with electron-selective TiO₂ contact", *ACS Photonics*, 2014, 1, 1245-1250.
46. A. P. Malvino, "Principios de electrónica", 6ta Ed.
47. Ohama Y. and Van Gemert D., "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials", Springer, Vol. 5(2001).
48. S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review of TiO₂ nanoparticles", *Chin. Sci. Bull.*, 2011, 56, 1639-1657.
49. Di Paola A. et al., "Brookite, the least known TiO₂ Photocatalyst", *Catalyst* 2013, 3, 36-73.
50. Miki I. et al., "Synthesis and photocatalytic activity of small brookite particles by self-hydrolysis of TiOCl₂", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 119 [6] 451-455 2011.
51. Asahi R., et al., "Electronic and optical properties of anatase TiO₂", *the American physical society*, Vol. 61, No. 11, 0163-1829 (2000).
52. Tang H. et al., "Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Thin Films", *Journal of Applied Physics* 75, 2042(1994).
53. Park N. G. et al., "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase- Based TiO₂ Solar Cells", *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 8989-8994.
54. P. Zanatta et al., "The effect of titanium dioxide nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal method on the color and decay resistance of pinewood", *Ciencia y tecnología*, 2017, 19, 495-506.
55. S. Almajdalawi, "Solvothermal synthesis of advanced composite materials", Tomas Bata University, doctoral thesis, 2012.
56. Jian-Guo Z. et al., "Structure and photoluminescence properties of Er³⁺-doped TiO₂-SiO₂ powders prepared by sol-gel method", *Chin. Phys. B*, Vol. 20, No. 8 (2011) 087701.

57. González A. E. and Santiago G. S., "structural and optoelectronic characterization of TiO₂ films prepared using the sol-gel technique", *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007) 709-716.
58. J. W. Park et al., "Improved electrical characteristics of amorphous oxide TFTs based on TiO_x channel layer grown by low-temperature MOCVD", *IEEE*, 2008.
59. Ali K. O. et al., "TiO₂ thin films transistor by atomic layer deposition", *Oxide-based Materials and Devices IV* (2013) 8626.
60. Dang V. et al., "Electrical and optical properties of TiO₂ thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition", *Phys. Status Solidi A*, 2, 416-424 (2014).
61. Karuppuchamy S. and Jeon J. M., "Synthesis of Nano-particles of TiO₂ by Simple Aqueous Route", *J. Oleo Sci.*, Vol. 55, No. 5, 263-266 (2006).
62. Y. Zhang et al., "enhanced up-conversion red light emission from rare earth titanium oxide nanocrystals with pyrochlore phase", *Opt. Mater. Exp.*, 2018, 8.
63. J. de Wild et al., "Upconverter solar cells: materials and applications", *Energy Environ. Sci.* 2011, 4(12), 4835-4848.
64. P. scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 1918, 2, 98-100.
65. A. L. Patterson, "The Scherrer formula for X-ray particle size determination", *phys. rev.*, 1939, 56, 978-982.
66. C. Zhang et al., "Charge recombination and band-edge shift in the dye-sensitized Mg²⁺-doped TiO₂ solar cells", *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 16418-16424.
67. J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si", *Mater. Res. Bull.*, 1968, 3(1), 37-46.