

**UNIVERSIDAD DE PANAMÁ
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
FTO Y TiO_2 /FTO SOBRE SUSTRATO DE VIDRIO Y SU POSIBLE
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS**

AMANDA J. WATSON S.

**TESIS PRESENTADA COMO UNO DE LOS REQUISITOS PARA
OPTAR AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS CON
ENFASIS EN QUÍMICA - FÍSICA**

**ASESOR
DR. ELEICER CHING PRADO**

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ

2019

DEDICATORIA

“TODO LO PUEDO EN CRISTO QUE ME FORTALECE”

A mi hijo amado, ***Roberto Ezaid*** para que le sirva como ejemplo para luchar por alcanzar sus metas aún en la adversidad...

A mi madre y mis hermanos a quienes tengo siempre presente aún en la distancia...

AGRADECIMIENTOS

A Dios, ante todo, que me ha dado la inteligencia, sabiduría y sobre todo la fortaleza para seguir adelante....

A mi hijo Roberto Ezaid que me ha acompañado en cada momento de este caminar....

A mi madre y hermanos que me dieron ánimo para seguir adelante durante todo el tiempo que tomó el desarrollo de esta investigación.

A mi profesor asesor Dr. Eleicer Ching Prado quien me apoyó incondicionalmente en el desarrollo de este trabajo. Gracias por toda su paciencia profe...

Al Laboratorio de Ciencia de los Materiales Pierre y Marie Curie de la Universidad Tecnológica de Panamá (UTP), por permitirme el uso de sus instalaciones donde se realizó esta investigación y a todos los compañeros que de una u otra forma me ayudaron a culminar este trabajo.

Al Dr. Francis D' Souza de la Universidad del Norte de Texas en los Estados Unidos (UNT), donde realicé una pasantía por tres semanas para llevar a cabo el ensamblaje y toda la caracterización de las celdas solares.

Al Instituto de Investigaciones Tropicales Smithsonian (STRI), por facilitar el uso de las instalaciones del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Confocal, y en especial al Lic. Jorge Ceballos encargado del Microscopio Electrónico de Barrido quien muy amablemente brindó su tiempo y dedicación.

A la Dra. Elida de Obaldía quien realizó las medidas de Difracción de Rayos X

A la Secretaría Nacional de Ciencia y Tecnología (SENACYT), proyecto Col11-014 de SENACYT por el financiamiento para esta investigación.

A todas aquellas amistades que me ayudaron y me animaron para no rendirme.

INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	5
1.3 Hipótesis	7
1.4 Objetivos	7
1.4.1 General	7
1.4.2 Específicos	7
1.5 Organización de la tesis	8
CAPÍTULO 2	9
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 Óxidos Conductores Transparentes.....	9
2.1.1 Propiedades ópticas	10
2.1.2 Propiedades Eléctricas	15
2.2 Dióxido de Estaño	17
2.2.1 Estructura	17
2.2.2 Propiedades Fisicoquímicas del SnO ₂	19
2.3 Dióxido de Titanio	20
2.3.1 Estructura	20
2.3.2 Propiedades Fisicoquímicas del TiO ₂	21
2.4 Rocío Piroclítico como Técnica de Deposición	22
2.4.1 Descripción	22
2.4.2 Etapas en el proceso de deposición.	25
2.4.2.1. La atomización de la solución precursora	25
2.4.2.2. Transporte del rocío (aerosol)	27
2.4.2.3. La descomposición del precursor sobre el sustrato	27
2.5 Celdas Solares Fotosensibilizadas (DSSC)	30
2.5.1 Descripción	30

2.5.2	Principales Componentes	31
2.5.3	Sensibilizador o colorante	32
2.5.4	Electrolito	34
2.5.5	Contraelectrodo	34
2.5.6	Mecanismo de funcionamiento	35
2.6	Modelos físicos para caracterización óptica y electrónica de los TCO's	37
2.6.1	Modelo de Drude – Lorentz	40
2.7	Técnicas Experimentales de Caracterización	43
2.7.1	Espectroscopia Ultravioleta y Visible (UV -Visible)	43
2.7.2	Difracción de rayos X (DRX)	48
2.7.3	Difractograma de rayos X	52
2.7.4	Microcopía electrónica de Barrido (SEM)	53
2.7.5	Medidas eléctricas y resistencia laminar	54
2.7.6	Caracterización de las celdas solares	57
2.7.6.1.	Medidas de Corriente – Voltaje	57
2.7.6.2.	Espectroscopía de Impedancia electroquímica y los Diagramas de Nyquist y Bode	65
2.7.6.3.	Técnicas de IPCE (Eficiencia de Conversión del fotón incidente).....	68
CAPÍTULO 3		69
3.	ASPECTOS METODOLÓGICOS	69
3.1	Limpieza del sustrato	69
3.2	Equipo de Rocío Pirolítico utilizado en la deposición	70
3.3	Síntesis y deposición de las películas de FTO....	71
3.4	Síntesis y deposición de las películas de TiO ₂ compacto	71
3.5	Caracterización de las películas	73
3.5.1	Caracterización morfológica	73
3.5.2	Caracterización estructural	74
3.5.3	Caracterización óptica	75
3.5.4	Caracterización eléctrica del FTO	76
3.5.5	Ensamblaje de las celdas solares y las medidas fotovoltaicas.....	76

CAPÍTULO 4	79
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
4.1 Análisis Morfológico de la superficie	79
4.2 Análisis estructural utilizando Refinamiento Rietveld.....	81
4.3 Caracterización óptica y eléctrica	88
4.4 Caracterización fotoelectroquímica de la celda solar	101
CAPÍTULO 5	107
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	107
5.1 Conclusiones	107
5.2 Recomendaciones.....	110
BIBLIOGRAFÍA	111

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a) Absorción y (b) Emisión directas en un semiconductor intrínseco	13
Figura 2.2 (a) Absorción y (b) Emisión indirectas en un semiconductor intrínseco.	13
Figura 2.3 Celda unitaria SnO_2	17
Figura 2.4 Fases cristalinas del TiO_2	21
Figura 2.5 Equipo básico de rocío pirolítico.....	23
Figura 2.6 Modos de atomización de soluciones precursoras para la técnica de rocío pirolítico: a) Neumática b) Ultrasónica.....	26
Figura 2.7 Etapas o secciones de descomposición de la solución precursora en función de la temperatura durante el depósito químico en fase de vapor. (<i>Tomado de Miranda, 2018</i>)	28
Figura 2.8 Representación esquemática de una celda solar	32
Figura 2.9 Estructura molecular del colorante N719 [49]	33
Figura 2.10 Esquema del funcionamiento de una DSSC. Los procesos que tiene lugar son: excitación (1), inyección (2), reducción del electrolito (3), regeneración del colorante (4). Durante el ciclo pueden producirse pérdidas de eficiencia por recombinación (5 y 6). [54].....	36
Figura 2.11 Estructuras de banda típicas de aisladores, semiconductores y materiales metálicos	39
Figura 2.12 Espectro de transmitancia de una película delgada	46
Figura 2.13 Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por una distancia interplanar d_{hkl} [101]	49
Figura 2.14 Esquema de un microscopio electrónico de barrido	54
Figura 2.15 Esquema de los contactos óhmicos realizados sobre la muestra	55
Figura 2.16 Esquema del comportamiento del diodo en oscuridad y con presencia de luz con sus respectivos circuitos equivalentes para un gráfico I-V.	60
Figura 2.17 Curva I-V con línea continua y curva P-V línea punteada	64
Figura 2.18 Circuito equivalente básico de una celda electroquímica	67
Figura 2.19 Diagrama de Nyquist. Representación esquemática de la parte imaginaria vs. la parte real de la impedancia.....	67
Figura 3.1 Sistema automatizado de rocío pirolítico utilizado en la preparación de las películas.	70
Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido, marca ZEISS EVO 40 VP	73

Figura 3.3 a) Sistema HUMMER VI-A SPUTTERING SYSTEM. b) Disposición de las películas delgadas para el recubrimiento de oro-paladio.	74
Figura 3.4 Equipo de Difracción Rigaku Ultima III	75
Figura 3.5 Espectrofotómetro UV- Visible SPECTRONIC GENESIS 5	76
Figura 3.6 Prototipo de celda ensamblada con la heteroestructura TiO_2/FTO	77
Figura 3.7 Equipo que se utilizó para realizar las medidas electroquímicas de las celdas	78
Figura 4.1 Imagen de SEM obtenida para la superficie de la película de FTO.....	79
Figura 4.2 Imagen de SEM obtenida para la película de TiFTO1	80
Figura 4.3 Imagen de SEM obtenida para la película de TiFTO3	80
Figura 4.4 Espectro XRD de las diferentes películas: (a) FTO, (b) TiFTO1 , (c) TiFTO2 y (d) TiFTO3 . Las barras representan las posiciones de Bragg para el SnO_2 en polvo referida por la tarjeta no 1000062.cif de la base de datos COD.	82
Figura 4.5 Gráfica de la función instrumental del equipo Rigaku Ultima III según Caglioti.	84
Figura 4.6 Coeficiente textura en función de los hkl para cada muestra	88
Figura 4.7 Espectro de Transmitancia para la película delgada de FTO y para la heteroestructura TiO_2/FTO sobre sustratos de vidrio.	90
Figura 4.8 Ajuste de los espectro de Transmitancia para la película delgada de FTO y para la heteroestructura TiO_2/FTO utilizando el Modelo Drude-Lorentz.	91
Figura 4.9 Parte real de la función dieléctrica de la película de FTO para el FTO/vidrio y para el $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$	94
Figura 4.10 Parte imaginaria de la función dieléctrica de la película de FTO para el FTO/vidrio y para el $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$	94
Figura 4.11 Parte real de la función dieléctrica de la película de TiO_2 para la heteroestructura $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$	97
Figura 4.12 Parte imaginaria de la función dieléctrica de la película de TiO_2 para la heteroestructura $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$	97
Figura 4.13 Medidas de I-V características para los foto-electrodos $\text{N179}/\text{TiO}_2$ poroso/ TiO_2 compacto/FTO en presencia del par redox I^-/I_3 en acetonitrilo	101
Figura 4.14 Medidas de los % de Eficiencia IPCE para los fotoelectrodos	104
Figura 4.15 Impedancia Electroquímica (Gráficos de Nyquist) para las distintas celdas	105

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas más importantes de SnO_2 [102]	19
Tabla 2.2 Parámetros de red y las propiedades fisicoquímicas del TiO_2	21
Tabla 2.3 Relaciones de espaciamiento interplanar de los sistemas cristalinos	51
Tabla 3.1 Condiciones de operación del equipo de rocío pirolítico	71
Tabla 4.1 Lista de los factores de confiabilidad (R_p, R_{exp}, R_{wp}, S) y los parámetros de red obtenidos mediante la aplicación del refinamiento de Rietveld a los espectros XRD de las películas delgadas de FTO. El indicador de ajuste de bondad (S) viene dado por ($S=R_{wp}/R_{exp}$).....	83
Tabla 4.2 Tamaño de los cristalitos $\langle D_{\text{Cristalito}} \rangle$ y el microtension residual $\langle \epsilon_{\text{residual}} \rangle$ para las distintas muestras.	86
Tabla 4.3 Parámetros de ajuste para la película de FTO usando el modelo Drude-Lorentz. (Incluye d y E_g)	92
Tabla 4.4 Parámetros de ajuste para la película de TiO_2 en la heteroestructura usando el modelo de Lorentz. (Incluye el espesor d y el ancho de banda prohibida E_g)	93
Tabla 4.5 Medidas de los parámetros de eléctricos como la Resistividad eléctrica (ρ), concentración de portadores (n), movilidad (μ), el camino libre medio (ℓ) y el parámetro de Burnstein-Moss (ΔE_{BM}) para el FTO en la heteroestructura TiO_2/FTO . También se incluye la banda prohibida obtenida por el modelo D-L.	99
Tabla 4.6 Medidas de los parámetros de foto-electroquímicos los prototipos de celdas solares con las heteroestructuras TiO_2/FTO como electrodo.	102
Tabla 4.7 Resistencias de recombinación obtenidas por impedancia electroquímica para las distintas celdas.	106

ABREVIATURAS UTILIZADAS

FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
TCO	Óxido conductor transparente
DSSC	Celda solar fotosensibilizada (Dye Sensitized Solar Cell)
DRX	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)
P _{max}	Potencia Máxima
I _{max}	Corriente Máxima
V _{max}	Voltaje máximo
V _{oc}	Voltaje de circuito abierto
I _{sc}	Corriente de corto circuito FF
FF	Factor de llenado (Fill Factor)
η	Eficiencia
J _{sc}	Intensidad de corriente de corto circuito
HOMO	Nivel del orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Nivel del orbital molecular desocupado de menor energía
IPCE	Eficiencia de conversión del fotón incidente en energía
R _{CT}	Resistencia a la transferencia de carga en el electrodo

RESUMEN

Se sintetizaron películas delgadas de Óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO) y heteroestructuras de TiO₂/FTO con diferentes espesores de TiO₂ compacto sobre sustratos de vidrio utilizando el método de Rocío Pirolítico a 500°C. Se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Ultravioleta-Visible. Las propiedades optoelectrónicas se determinaron utilizando el modelo Drude-Lorentz. Se evaluó su aplicación como electrodos en celdas solares fotosensibilizadas utilizando Espectroscopía de Impedancia, IPCE (Eficiencia de conversión del fotón incidente) y Medidas de corriente – voltaje.

Los parámetros de red y el volumen de celda se obtuvieron utilizando Refinamiento Rietveld, los tamaños de cristalito encontrados varían entre los 18.7±0.01 nm hasta los 42.0±0.03. La transmitancia promedio en la región visible se encontró entre el 81.2%. Los espesores encontrados para la capa compacta de TiO₂ en la heteroestructura variaban desde los 805 a 1557 nm. Se estudió el comportamiento de la función dieléctrica y se calcularon los parámetros eléctricos encontrando para el FTO un valor de resistividad eléctrica de 1.48×10^{-3} (Ω -cm). La muestra con menor espesor de TiO₂ llamada TiFTO1 obtuvo la mejor eficiencia de conversión (η) con un valor de 4.7 % y su eficiencia de conversión del fotón incidente a corriente fue cercana al 55%.

Palabras Claves: TCO, FTO, Rocío Pirolítico, Modelo Drude-Lorenz, Optoelectrónica, DSSC.

ABSTRACT

Thin films of Tin Oxide doped with Fluorine (FTO) and $\text{TiO}_2/\text{FTO}:\text{F}$ heterostructures were synthesized with different thicknesses of compact TiO_2 on glass substrates, using the spray pyrolysis technique at 500°C . They were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and ultraviolet-visible spectroscopy. The optoelectronic properties are using the Drude-Lorentz model. Its application as electrodes in photosensitized solar cells was evaluated using Impedance Spectroscopy, IPCE (Efficiency of conversion of the incident photon) and Current - voltage measurements.

The lattice parameters and cell volume were obtained using Rietveld Refinement. The crystallites sizes vary between (18.7 ± 0.01) nm to (42.0 ± 0.03) nm. The transmittance average in the visible region was between 81.2 %. The thickness found for the compact layer of TiO_2 in the heterostructure varied from 805 to 1557 nm. The behavior of the dielectric function was studied and the electrical parameters for the FTO were calculated, obtaining an electrical resistivity of 1.48×10^{-3} ($\Omega\text{-cm}$). The TiFTO1 sample obtained the best conversion efficiency (η) with a value of 4.7% and the photon to current conversion efficiency was close to 55%.

Key words: TCO, FTO, spray pyrolysis, Drude-Lorenz model, Optoelectronics, DSSC.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Introducción

En la actualidad, vemos como a nivel mundial uno de los más grandes desafíos es lograr sintetizar nuevos materiales con propiedades físico-químicas adecuadas e incluso mejoradas para diferentes aplicaciones de interés en la industria [1]. Por esta razón, la búsqueda de nuevos materiales se orienta a encontrar alternativas que presenten una reducción en el tiempo y costo de producción, pero que también permitan la obtención de un mayor beneficio para el ambiente y la sociedad. De la gran cantidad de materiales que despiertan interés científico y tecnológico, guardan especial relevancia los que presentan aplicaciones en el campo de la electrónica, como lo es el caso de los materiales semiconductores [2].

Existe una amplia variedad de materiales semiconductores que son utilizados frecuentemente en el desarrollo de nuevas tecnologías, dentro de este grupo sobresalen aquellos materiales que presentan características distintivas como lo son: ser transparente y poseer una alta conductividad eléctrica. Estos materiales reciben el nombre de conductores transparentes (TCs por sus siglas en inglés). Las propiedades ópticas y eléctricas presentes en los TCs, tienen una serie de aplicaciones prácticas e interesantes,

tales como la construcción de dispositivos electrocrómicos, pantallas planas, superficies selectivas y electrodos de celdas solares, entre otros [3].

Algunos óxidos semiconductores han sido ampliamente estudiados ya que presentan características de TCs y se le denominan óxidos conductores transparentes (TCOs de sus siglas en ingles). Otros ejemplos de TCOs son: óxido de estaño (SnO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de titanio (TiO_2), óxido de tungsteno (WO_3), óxido de galio (Ga_2O_3) y óxido de indio (In_2O_3) [3]. Actualmente, los fabricantes de equipos y tecnología electrónica de última generación que utilizan los óxidos semiconductores transparentes están enfocados en el uso de óxido de indio dopado con estaño, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO por sus siglas en ingles) ya que es un buen conductor debido a su baja resistividad en el orden de $10^{-4} \Omega/\text{cm}$ y a su excelente transparencia, aproximadamente 90% en la región visible [4].

Sin embargo, a pesar de permitir una fácil deposición y poseer buenas propiedades físicas de interés, el indio (In) empleado en la fabricación del ITO es un metal poco abundante y muy caro en el mercado internacional. En el año 2014 el precio del indio era de \$735.00/kg, si bien no resultó más caro que en el 2007 que estuvo en \$1000.00/kg, sigue siendo todavía muy costoso para la producción en masa. Por todo lo antes mencionado, actualmente gran parte de las investigaciones en materiales están orientadas en poder sintetizar óxidos conductores transparentes a bajo costo y con características similares al ITO.

Dentro de los materiales candidatos para estos propósitos, el dióxido de estaño (SnO_2) se estudia ampliamente ya que permite fabricar películas delgadas con baja resistividad eléctrica y relativamente alta transmitancia; adicionalmente a estas

propiedades, es químicamente inerte, presenta alta dureza y resiste altas temperaturas, por lo que presenta buenas expectativas como sustituto del ITO.

El SnO_2 presenta una elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético producto de un amplio ancho de banda prohibida de 3.62 eV, además es un semiconductor de tipo n que gracias a sus vacancias de oxígeno que son defectos puntuales intrínsecos, que actúan como impurezas donantes de electrones. El método de preparación, el tratamiento térmico, el material precursor y el tipo de dopaje influyen sobre las propiedades del SnO_2 . Se utilizan diferentes elementos dopantes, entre los que destacan el antimonio (Sb), niobio (Nb), el tantalio (Ta) y el flúor (F). Este último se usa como dopante para dar lugar al $\text{SnO}_2\text{:F}$, conocido como FTO por sus siglas en inglés [5].

El SnO_2 también cuenta con una elevada reflectividad a la luz infrarroja, manteniendo a la vez su transparencia en el visible, por lo que las radiaciones con longitudes de onda superiores serán reflejadas. Así pues, el SnO_2 se emplea como: filtro de infrarrojo, sensor de gases (CO , CO_2 , H_2 , alcoholes, entre otros) y en celdas solares como contacto eléctrico transparente debido a que no obstaculiza el paso de luz visible y recolecta la máxima intensidad de corriente eléctrica [6].

Debido a los requerimientos actuales, se sintetiza SnO_2 teniendo el control tanto de la pureza química, así como del tamaño, distribución y morfología de las partículas que lo conforman. Entre las diferentes técnicas de deposición que se emplean se destacan recubrimiento por centrifugación (spin coating), recubrimiento por inmersión (Dip coating), rocío pirolítico (Spray Pyrolysis) [7], magnetron sputtering, precursor polimérico y precipitación controlada [8].

En cuanto a su aplicación en celdas solares parece ser muy prometedora, ya que en la actualidad el mercado de la energía solar eléctrica ha sido dominado por celdas solares cristalinas, fundamentalmente, de silicio, pero su costo de producción es un tanto elevado. Nuevos esquemas como películas delgadas, semiconductores orgánicos, celdas tinturadas y pozos cuánticos ofrecen fascinantes nuevas oportunidades para crear sistemas más baratos, más eficientes y de larga duración en comparación con la actual, cuyo límite de eficiencia teórica está entre el 31% y el 41% y tienen un periodo de amortización de 5-7 años [7].

Una de las alternativas más prometedoras desde un punto de vista tecnológico, consiste en utilizar celdas solares sensibilizadas utilizando un colorante, llamado DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*), propuesta en 1991 por Grätzel O'Regan, y M. Graetzel [9]. Su funcionamiento implica la adsorción de un colorante sobre la superficie de un semiconductor (TiO_2 o ZnO_2) que actúa como captador de la energía solar. La excitación inducida por el fotón tiene lugar en el colorante que transfiere a la banda de conducción un electrón al semiconductor, iniciando así el ciclo de corriente en el sistema. El óxido de titanio tiene un ancho de banda prohibida (band gap) elevado que sólo puede excitarse con radiación ultravioleta. El colorante extiende el rango de absorción hacia longitudes de onda mayores (hacia la zona del visible). De este modo las funciones de absorción y transporte de cargas, necesarias para el funcionamiento de una celda solar, quedan separadas en las DSSC [10].

1.2 Antecedentes

Entre los óxidos conductores transparentes (TCO's) más utilizados como sustrato conductor se encuentra el óxido de estaño dopado con indio (ITO), el cual ha mostrado un buen balance entre transparencia y conductividad pero existe poca abundancia del elemento indio en la naturaleza [11]. Una alternativa podría ser el óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{: F}$) conocido como FTO. Por tal razón, muchas investigaciones actuales van dirigidas a conocer mejor las propiedades del $\text{SnO}_2\text{: F}$. Obtener materiales que respondan a estas exigencias dependen de tres aspectos importantes: la técnica de preparación, la estructura y las propiedades fisicoquímicas del material. Cualquiera modificación en uno de estos produce nuevos materiales cuya estructura y propiedades se espera sean de mejor calidad [12].

Una de las aplicaciones más importantes que se investigan actualmente es su uso como electrodo en celdas solares sensibilizadas, las cuales aún están en una fase de incipiente desarrollo buscando aumentar las eficiencias obtenidas hasta el momento. Una de las causas principales de su baja eficiencia es que en este tipo de celdas se utiliza un electrolito (par redox), al penetrar en el interior del fotoelectrodo, a través de las porosidades de este, puede llegar a contactar el sustrato conductor (TCO) que soporta la capa de TiO_2 . De esta forma, pueden producirse fugas de corriente con la consecuente disminución de la eficiencia de estos prometedores sistemas. Una de las vías empleadas para la prevención de este fenómeno y al mismo tiempo mejorar el propio contacto entre el TiO_2 y el sustrato conductor (TCO), ha sido introducir una capa fina y compacta de TiO_2

entre el sustrato conductor y la capa más gruesa y porosa de TiO_2 que soporta al sensibilizador [13].

Para obtener buenas eficiencias es necesario que los procesos de inyección y regeneración sean cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación. Muchos estudios indican que la eficiencia de la celda vendrá marcada por las propiedades del electrodo de soporte, del semiconductor, del colorante y del electrolito regenerador [14].

Este trabajo busca sintetizar y a la vez caracterizar películas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (en adelante FTO) y heteroestructuras $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{:F}$ (en adelante TiO_2/FTO) con espesores de la película compacta de TiO_2 , que van desde los 800 nm hasta los 1200 nm, para observar su efecto en las propiedades fisicoquímicas del $\text{SnO}_2\text{:F}$ (espesor ≈ 400 nm), cuyo propósito es que puedan ser utilizados como electrodo de soporte dentro de una celda solar sensibilizada [15]. Esto sería un buen aporte para la comunidad científica nacional ya que se enmarca en los temas de interés de carácter mundial como es la optimización de la producción de energía renovable.

Aunque, gran parte de estas investigaciones están basadas fundamentalmente en el uso de ecuaciones empíricas que permiten obtener parámetros ópticos de importancia, en este trabajo se utilizan modelos teóricos como el de Drude-Lorentz, con el cual se busca explicar, desde el punto de vista fenomenológico, los resultados obtenidos de las medidas ópticas y eléctricas.

También se evalúa, a través de las medidas de eficiencia, la utilidad de las heteroestructuras obtenidas de TiO_2/FTO en la fabricación de un modelo de celda solar sensibilizada.

1.3 Hipótesis

Las estructuras del FTO y del TiO_2/FTO compacto presentan buenas propiedades fisicoquímicas para ser utilizadas en celdas solares.

1.4 Objetivos

1.4.1 General

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de FTO y TiO_2/FTO sobre sustratos de vidrio con potencial aplicación como electrodos en celdas solares sensibilizadas.

1.4.2 Específicos

1. Caracterizar morfológica y estructuralmente las películas de FTO y las películas heteroestructuradas TiO_2/FTO usando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de rayos X (DRX) respectivamente.
2. Caracterizar ópticamente las películas de FTO y las películas heteroestructuradas TiO_2/FTO usando Espectroscopía Ultravioleta Visible.
3. Evaluar las propiedades eléctricas de la película de FTO utilizando medidas de corriente y voltaje.

4. Caracterizar las celdas solares por medio de Espectroscopía de Impedancia, Medidas de corriente – voltaje y por la técnica de IPCE (Eficiencia de conversión del fotón incidente).

1.5 Organización de la tesis

La tesis está dividida en 5 capítulos. En el capítulo 1 se presenta la introducción y antecedentes que permiten conocer el estado del arte de los TCO's. Los fundamentos teóricos de los TCO's y de las diferentes técnicas de caracterización morfológica, estructural, eléctrica y óptica, se presentan en el capítulo 2.

El procedimiento de preparación de las muestras y los equipos utilizados para la caracterización se describen en el capítulo 3. Los resultados de la caracterización realizada y la discusión de los mismos se encuentran en el capítulo 4. Las conclusiones y recomendaciones se presentan en el capítulo 5.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Óxidos Conductores Transparentes

Los óxidos conductores transparentes (TCOs) son materiales caracterizados por poseer una alta transparencia y una alta conductividad eléctrica. Estas propiedades les proporcionan un amplio abanico de aplicaciones además de la fotovoltaica, siendo la más importante, en cuanto a cantidad de material utilizado, el recubrimiento de ventanas de baja emitancia (Low-E) y de control solar (Solar Control), pues su baja emisión térmica (20% menor que el vidrio) supone una clara disminución del calor [16].

Otra de sus aplicaciones más destacadas es en dispositivos optoelectrónicos, desde pantallas planas de alta definición para televisores u ordenadores hasta dispositivos móviles de todo tipo. Aunque se utilizan fundamentalmente como electrodos transparentes, también desempeñan otras funciones como evitar interferencias electromagnéticas, evitar cargas estáticas, o como calentadores eléctricos [17].

También es posible encontrar la utilización de TCOs en otras áreas de menor importancia, pero que probablemente experimenten un acelerado crecimiento, como son las ventanas electrocrómicas, donde vuelven a utilizarse como electrodos transparentes, y los transistores de lámina delgada (TFTs, por sus siglas en inglés) basados en óxidos

metálicos, que se postulan como una alternativa a los TFTs basados en silicio, y donde la alta conductividad y fácil integración en dispositivos flexibles de los TCOs les señalan como un material óptimo para ello [18].

2.1.1. Propiedades ópticas

La interacción de la radiación electromagnética con materiales semiconductores genera procesos físicos que pueden producir alteraciones en las propiedades del material. Estas interacciones se dividen en dos grupos; aquellas en donde el fotón incidente conserva la energía luego de interactuar con el material, y aquella en donde la energía del fotón incidente sobre el material no se conserva y se transforma en un proceso de absorción.

Los procesos en donde la energía del fotón se conserva pueden ser explicados considerando las propiedades macroscópicas del material, mediante el índice de refracción. Para los procesos en donde no existe la conservación de la energía del fotón se deben considerar las propiedades microscópicas del material, es decir, los aspectos cuánticos de su estructura. Durante la absorción de energía se producen fenómenos eléctricos y no eléctricos que dan origen a la formación de fotones de distintas energías, fonones o excitones.

Durante un proceso de absorción, la intensidad de la onda electromagnética incidente será proporcional a la energía de la misma (energía de los fotones) y por lo tanto, proporcional al cuadrado del módulo del campo eléctrico de la onda electromagnética, descrita por la relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha \vec{r} \cdot \hat{v}} \quad (1)$$

Donde $\alpha = 4\pi \frac{k}{\lambda_0}$ se conoce como coeficiente de absorción del material, k es el coeficiente de extinción que se relaciona con la conductividad del material y λ_0 es la longitud de onda de la radiación incidente, la dirección de propagación de la radiación está dada por el vector unitario de dirección $\hat{v}$.

La ecuación 1 muestra que la radiación electromagnética incidente disminuye en forma exponencial, esto ocurre cuando la onda ha recorrido una distancia conocida como distancia pelicular (δ) que es inversamente proporcional al coeficiente de absorción (α), es decir $\delta = \frac{1}{\alpha}$ está reportado que esta distancia corresponde a la pérdida del 37% de la intensidad inicial de la onda. Para el caso de radiaciones monocromáticas, si la distancia pelicular es mucho mayor que el espesor de la muestra, el material será transparente [19].

Los mecanismos básicos que pueden aparecer durante la absorción de una onda electromagnética por un semiconductor en distintas regiones del espectro son los siguientes:

1. Absorción por impurezas: esta forma de absorción se produce cuando existe una transición por medio de los estados de impurezas.
2. Absorción de los portadores de carga libres: Este tipo de absorción aparece cuando la transición de un electrón o un hueco de un estado de una partícula cambia a otro dentro de una misma banda (transiciones intrabanda). Es importante si hay un número de portadores significativo en una banda.
3. Absorción por red cristalina o fonónica: Se produce cuando la red cristalina absorbe la energía de la onda luminosa por causa de las vibraciones.

4. Absorción Exitónica: Este tipo de absorción se produce cuando la radiación electromagnética incide sobre un semiconductor, excitando un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, el hueco que deja tras de sí el electrón en la banda de valencia, al tener carga opuesta, interacciona con él, atrayéndolo de forma que quedan ligados el uno al otro, el sistema que resulta de dicho se conoce como excitón.
5. Absorción intrínseca o fundamental: Se produce cuando existe una promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, debido a que la energía de los fotones incidentes es mayor o igual a la de la banda prohibida.

De estos mecanismos destaca la absorción intrínseca ya que está íntimamente relacionada con la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Las transiciones electrónicas entre bandas pueden ser directas (verticales) o indirectas (no verticales).

Las transiciones directas se producen cuando el mínimo de energía de la banda de conducción, definido por el vector de onda $k_{\min}$ y el máximo de energía de la banda de valencia dado, por el vector de onda $k_{\max}$, coinciden en un mismo punto de la zona de Brillouin (en el punto $k=0$), es decir $k_{\min}=k_{\max}$ como se muestra en la Fig. 2.1a.

Por otro lado, en los semiconductores con bandas de energías complejas son posibles, no solo las transiciones directas, sino que también se produce transiciones indirectas, en donde los extremos de la banda de valencia y la banda de conducción tienen valores distintos del vector de onda k , es decir $k_{\min} \neq k_{\max}$, en este proceso es necesario que se emitan o absorban fonones para asegurar la conservación del cuasiimpulso del vector de onda del electrón, como se describe en la Fig. 2.1b [20].

Un semiconductor cuyas características sean similares a las mostradas en la Fig. 2.2 experimentará una absorción intensa cuando $h\nu > E_g$ mientras que para $h\nu < E_g$ la absorción disminuirá bruscamente.

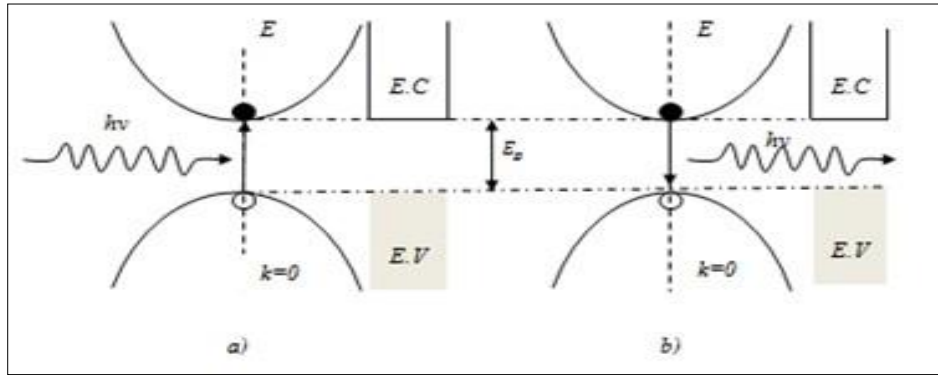


Figura 2.1 (a) Absorción y (b) Emisión directas en un semiconductor intrínseco

Si las transiciones ópticas permitidas son directas, el coeficiente de absorción (α) depende de la energía de los fotones ($h\nu$) y está dado por la ecuación 2.

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

Donde A , es un coeficiente y E_g es el ancho de banda prohibida.

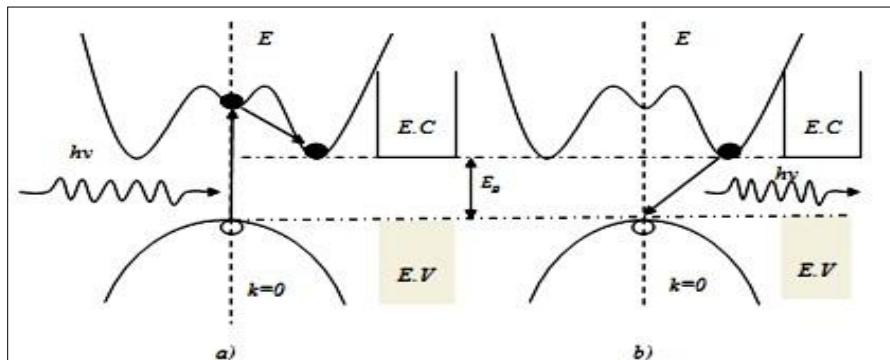


Figura 2.2 (a) Absorción y (b) Emisión indirectas en un semiconductor intrínseco.

Si se considera la dependencia lineal existente de α^2 con respecto a $h\nu$ se puede determinar el ancho de banda prohibida (E_g), esto se logra a partir del punto de intersección de la parte lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ con el eje $h\nu$.

Por otro lado, si las transiciones electrónicas son indirectas, el coeficiente de absorción (α) puede calcularse a partir de la ecuación 3:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g \pm E_f)^{1/2} \quad (3)$$

Donde B, es un factor en la función de distribución de los fonones y E_f es la energía del fonón emitido o absorbido. La probabilidad de una transición de este tipo es mucho menor que la de una transición directa, aunque la diferencia de energía sea también menor, ya que intervienen más partículas (electrón, fotón, fonón, por ejemplo). Materiales como el silicio y el germanio tienen bandas de este tipo [21].

La absorción intrínseca entre bandas solo se produce luego de la absorción de un fotón cuya energía sea lo suficiente para hacer que un electrón salte la banda prohibida es decir $h\nu \geq E_g$, de este modo, para fotones con energía $h\nu < E_g$ el semiconductor es transparente, es decir no existe la absorción de fotones. Por esta razón se utilizan como óxido conductor transparente semiconductores con ancho de banda prohibida grande ($E_g > 3$ eV), para que en el rango espectral visible (energía entre 3.26 eV y 1.59 eV) no se produzca absorción intrínseca apreciable y el material presente alta transparencia [22].

Por otro lado, al introducir impurezas se crean niveles energéticos en la banda prohibida, lo que lleva al caso de absorción por impurezas y esto afecta notablemente la

transparencia del material. Una baja estequiometría representa defectos como vacancias de oxígenos y cationes intersticiales, los cuales pueden actuar como impurezas, y afectar de igual manera la transparencia [23]. Para alcanzar altos valores de transmitancia, los TCO por lo general se preparan en forma de películas delgadas. El aumento del espesor de las películas disminuye la transparencia [24].

2.1.2. Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas de los TCOs están íntimamente relacionadas con su estequiometría, así como con la presencia o no de impurezas. Una baja estequiometría conduce a la aparición de defectos ionizados que desempeñan un papel similar al de las impurezas ionizadas, estos defectos pueden ser cationes intersticiales o vacancias de oxígeno. Estos defectos permiten a los TCOs poseer características similares, en muchos aspectos, a las de los materiales altamente dopados por lo cual a estos materiales se les considera dentro del grupo de los materiales desordenados, es decir amorfos.

Los materiales desordenados presentan interesantes propiedades eléctricas debido a la concentración elevada de impurezas ionizadas o defectos en la formación del material. Es importante mencionar que las propiedades eléctricas no se relacionan con una impureza específicamente, más bien es con la distribución promedio de estas. Si la concentración de impurezas es muy alta, debido a la ocupación de los estados en el fondo de la banda de conducción, el nivel de energía de Fermi se encuentra ubicado en la banda de conducción y el material es degenerado. En los materiales semiconductores hay presente un conjunto de mecanismos de dispersión que afectan la movilidad de los portadores de carga, afectando así la conductividad del material.

Cada mecanismo de dispersión está caracterizado por un tiempo de relajación (τ) y la movilidad (μ) se relaciona con este tiempo por medio de la ecuación 4:

$$\mu = \frac{-e \int_0^{\infty} \tau V^2 N_E f_0 dE}{3 \int_0^{\infty} N_E f_0 dE} \quad (4)$$

Donde τ es el tiempo de relajación del impulso del electrón, V es la velocidad del electrón, N_E es la densidad de estado en la banda de conducción y f_0 es la función de distribución de los electrones en el equilibrio [23], [25].

Entre los mecanismos de dispersión se encuentra la dispersión de portadores de carga por oscilaciones (fonones) acústicas en la red, dispersión de portadores por dislocaciones, dispersión por impurezas ionizadas y neutras, para películas delgadas se estudia la dispersión por la superficie, además en los materiales policristalinos se considera la dispersión por las fronteras de grano.

A medida que varía la energía térmica de los portadores de carga, el papel de unos mecanismos de dispersión disminuye y el de otros aumenta. A bajas temperaturas, los mecanismos de dispersión dominantes se deben a interacción con impurezas neutrales y dislocaciones, al incrementar la temperatura las impurezas ionizadas juegan un papel importante en los mecanismos de dispersión, y en altas temperaturas, el mecanismo dominante es dispersión por fonones acústicos [26].

Existe una gran diversidad en aplicaciones para un TCO, dependiendo del campo de aplicación se puede considerar más importante la transparencia o a la conductividad eléctrica. Comúnmente en las aplicaciones de óxidos conductores transparentes para definir

la calidad del TCO se utiliza un parámetro que relaciona la transparencia del material y su conductividad. Este parámetro se conoce como figura de mérito y es definido como $\Phi = \frac{T^{10}}{R_s}$. Donde T es la transmitancia del material y R_s es la resistencia laminar en la que la figura de mérito debe ser lo más grande como sea posible ($\sim 10^{-3}/\Omega$) [27].

2.2. Dióxido de Estaño

2.2.1. Estructura

En el estado sólido el SnO_2 tiene una estructura cristalina tetragonal del tipo rutilo y pertenece al grupo espacial ($D_{4h}^{14}P_{42}/mnm$). Según esta disposición, los átomos de oxígeno ocupan el centro de un octaedro casi regular constituido por los átomos de estaño.

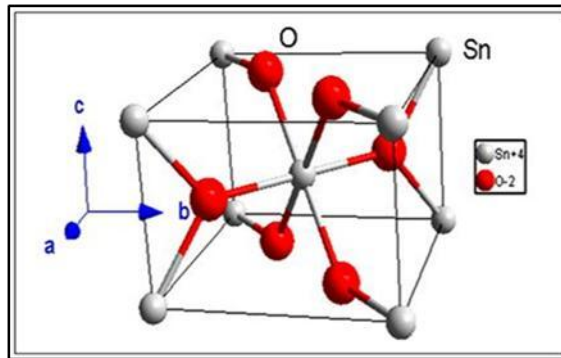


Figura 2.3 Celda unitaria SnO_2

Cada átomo de oxígeno se halla rodeado por tres átomos de estaño dispuestos aproximadamente en forma de triángulo equilátero, como se muestra en la Fig. 2.3. La celda unitaria del SnO_2 está formada por dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno. De esta forma los cationes Sn^{4+} ocupan las posiciones (0,0,0) y ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), mientras que los aniones O^{2-}

están localizados a $\pm (u, u, 0)$ y $\pm (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$, tomando u un valor de 0.307. Los parámetros de red del SnO_2 adquieren valores de: $a = b = 4.7382 \text{ \AA}$ y $c = 3.1871 \text{ \AA}$ [28].

Según el método de preparación, es posible obtener el dióxido de estaño con una alta conductividad eléctrica debido al exceso de electrones que son generados por vacancias de oxígeno. La concentración de portadores de carga del SnO_2 oscila entre 10^{25} y 10^{26} m^{-3} y su movilidad varía de 5 a $30 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [29]. Las vacancias de oxígeno y los átomos de estaño se comportan como estados donadores de electrones, dichas vacancias crean niveles localizados en la banda prohibida, debajo del fondo de la banda de conducción. Por esta razón, el SnO_2 se considera un semiconductor tipo n. La energía del ancho de banda prohibida es de aproximadamente de 3.6 eV. La banda de valencia presenta un ancho energético de 9 eV y está constituida por tres importantes regiones:

1. La región que comprende el intervalo energético que va desde -9 a -5 eV. Esta zona es producto del acoplamiento de los orbitales s del estaño y los p del oxígeno, permitiendo que se produzca un enlace químico. En este intervalo energético existe una fuerte interacción entre los orbitales s y p generando una elevada dispersión de la banda.
2. La región comprendida entre -5 y -2 eV, formada por los orbitales p del oxígeno y una pequeña fracción de los orbitales p del estaño.
3. La región superior que se extiende desde -2 a 0 eV, formada por el orbital vacío p del oxígeno, contribuye poco en el enlace químico [30].

Por otro lado, la banda de conducción se extiende desde 3.6 eV a 8.0 eV y presenta una fuerte dispersión y una baja densidad de estados. El 90% la forman los orbitales s del estaño

y en la parte superior dominan los orbitales p, esto conlleva a que los estados de la banda de conducción contienen una pequeña fracción de los orbitales enlazantes p del oxígeno [31].

2.2.2. Propiedades Fisicoquímicas del SnO₂

Algunas de las propiedades fisicoquímicas más relevantes del SnO₂ son: el índice de refracción, la constante dieléctrica entre otras que se presentan en el Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas más importantes de SnO₂

Propiedades	
Estructura Cristalina	Tetragonal rutilo
Densidad	6.99 g/cm ³
Punto de Fusión	1650 °C
Intervalo de energía en banda prohibida (300 K)	3.6 eV (directo)
Índice de refracción	1,94
Constante dieléctrica	2.5 – 3.9
Punto de ebullición	1800 -1900 °C

El borde de absorción de plasma de este material se encuentra en la región del infrarrojo, por lo que las radiaciones con longitudes de onda superiores serán reflejadas. Por esto, el SnO₂ se emplea en filtros de infrarrojo, transparentes a la luz visible. Esta frecuencia de plasma puede modificarse en función de los elementos con los que se dope el material, de modo que se transmita un mayor o menor intervalo energético del espectro solar, ampliando en consecuencia las aplicaciones del SnO₂. Esta característica también lo hace adecuado para su uso en dispositivos que requieran la presencia de

contactos eléctricos que no obstaculicen el paso de luz visible, como es el caso de electrodos en celdas solares o transistores de efecto campo transparentes [32].

Para conseguir una transmitancia y conductividad aun mayor, el óxido de estaño puede doparse con otros elementos, siendo los más comunes el flúor, dando lugar a FTO (óxido de estaño dopado con flúor), los átomos de flúor se sitúan en posiciones sustitucionales del oxígeno, mientras que en el ATO (óxido de estaño dopado con antimonio), los átomos de antimonio están en posiciones sustitucionales del estaño. Dependiendo de la concentración de impurezas el ancho de banda óptico puede tener distintos valores, habitualmente en el intervalo de 3.9 eV a 4.6 eV.

2.3. Dióxido de Titanio

2.3.1. Estructura

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un compuesto de gran interés tecnológico que presenta tres fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) como se muestra en la Fig. 2.4

Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de O es compartido por tres (3) octaedros. Para el rutilo, cada octaedro tiene dos (2) lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres (3) y en la anatasa cuatro (4) los lados compartidos por octaedros. El rutilo es la forma más estable del TiO_2 , por ello muchos compuestos cristalizan presentando este tipo de estructura, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita.

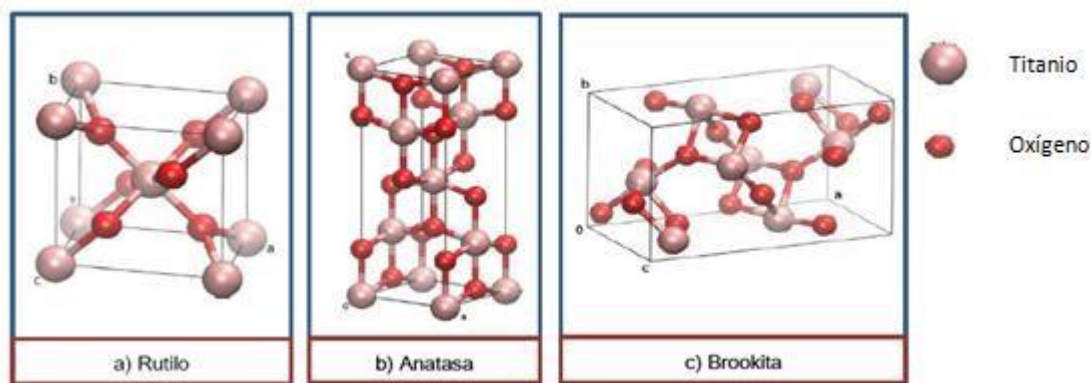


Figura 2.4 Fases cristalinas del TiO_2

La fase rutilo y la fase anatasa son las más comunes en la naturaleza, ambos de estructuras tetragonales. No tienen absorción en la región visible ni en el infrarrojo (IR) cercano, y tienen energías de banda prohibida (E_g) de 3.2 eV para la fase rutilo y de 3.0 eV para la fase anatasa.

2.3.2. Propiedades Fisicoquímicas del TiO_2

En la Tabla 2.2 se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas y los parámetros cristalográficos más relevantes del TiO_2 .

Tabla 2.2. Parámetros de red y las propiedades fisicoquímicas del TiO_2

Estructura	Rutilo	Anatasa	Broquita
<u>Sistema cristalino</u>	<u>Tetragonal</u>	<u>Tetragonal</u>	<u>Ortorrómico</u>
Parámetros de red (Å)	a = 4.593 c = 2.959	a = 3.785 c = 9.513	a = 5.455 b = 9.181 c = 5.142
Densidad (g/cm^3)	3.89	4.12	4.25
Índice de refracción	2.53	2.64	2.71
Energía de banda prohibida (eV)	3.2	3.4	3.0

El dióxido de titanio es ampliamente utilizado como fotocatalizador de reacciones químicas para la descontaminación de aire y de aguas residuales, debido a que posee un adecuado

valor de banda prohibida (~ 3.0 eV), sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y a su baja toxicidad, principalmente. Como pigmento blanco, que le permite la fácil coloración, se ha convertido en el semiconductor más utilizado en la construcción de las DSSC. También es utilizado como recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos, en protectores solares, pastas dentífricas y de manera general en la industria cerámica [33]

2.4. Rocío Pirolítico como Técnica de Deposición

2.4.1. Descripción

El rocío pirolítico es una técnica relativamente simple y económica, utilizada ampliamente para depositar películas delgadas y homogéneas de una gran variedad de compuestos que presenten buena adherencia al sustrato donde crecen [34].

Esta técnica consiste en hacer fluir una solución precursora a través de un dispositivo de atomización, para luego depositar la solución atomizada sobre un sustrato que se encuentra a una distancia fija del atomizador y a una temperatura específica. La solución es una disolución de una sal o varias sales precursoras (solutos) disueltas en uno o varios solventes. La temperatura del sustrato suministra la energía para que ocurra la descomposición y la recombinación para la sinterización y cristalización de cúmulos de material. Si la forma de producir el rocío es a partir de un nebulizador neumático, el método de producir películas se conoce como rocío pirolítico neumático. Si el rocío se obtiene a partir de un generador ultrasónico, se le llama rocío piroso [35].

Desde el instante en que inicia la deposición, las pequeñas gotas de solución precursora, que se obtienen luego de la atomización se empiezan a distribuir en la superficie del sustrato, al punto de formar una estructura en forma de disco, debido a la descomposición térmica. La forma y tamaño del disco depende del impulso y el volumen de la gotita, así como de la temperatura del sustrato. En respuesta a este comportamiento, la película delgada se compone generalmente de superposiciones de discos de sal metálica que se convierte en óxido en el sustrato calentado.

La Fig. 2.5 muestra un equipo básico de rocío pirolítico neumático en el que se mezcla el gas con la solución antes de ser expulsada por la boquilla para luego ser depositada sobre un sustrato caliente. La atomización de la solución antes de ser transportada al sustrato se hace comúnmente con aire a presión forzando la solución a pasar por un pequeño agujero que produce un chorro de finas gotas [36].

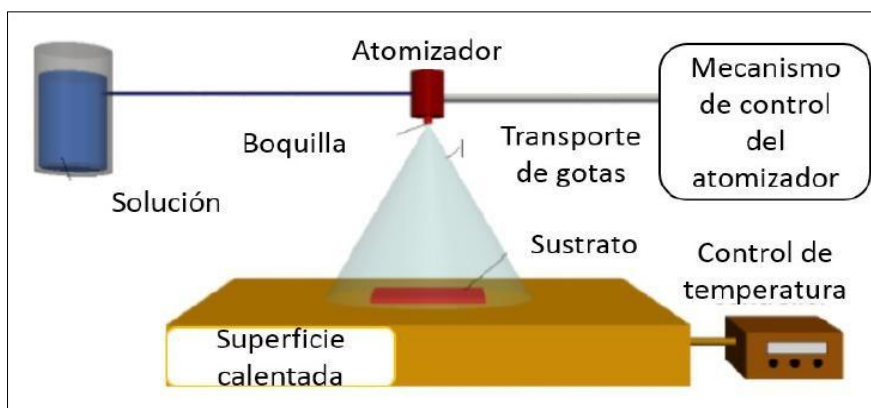


Figura 2.5 Equipo básico de rocío pirolítico. (<https://vdocuments.site/deposicion-por-rociopirolitico-spray-pirolisis-deposition.html>)

Durante la deposición se manifiestan distintos procesos en forma secuencial o simultáneamente, estos procesos determinan las características de la película, por lo tanto, la comprensión de los mismos ayuda a mejorar la calidad en la técnica de preparación.

En esta técnica resulta imposible evitar el choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato. Se pueden presentar algunos inconvenientes como [37]:

- Ruptura del sustrato, por el impacto de la solución sobre el vidrio, ya que existe una marcada diferencia de temperaturas entre la solución y el sustrato.
- Evaporación de la solución antes de tocar la superficie de deposición, lo que produciría un depósito en forma de polvo con muy mala adherencia al sustrato.
- Reacción química entre el soluto, el solvente y el gas de transporte, por lo cual surge la necesidad de utilizar gas inerte para transportar la solución.
- Residuos de impurezas de solventes, por lo que es necesario utilizar solventes de alta pureza.
- El punto de ebullición debe ser bajo para disminuir la temperatura de trabajo del sistema.

Por otra parte, la técnica de rociado brinda beneficios a corto, mediano y largo plazo que son prácticamente imposibles de obtener empleando otras técnicas de deposición como lo son: la facilidad para depositar precursores de compuestos mezclando las soluciones de cada uno de ellos, solamente teniendo en cuenta los factores de concentración y temperatura de descomposición del precursor, bajos costos de producción, facilidad de operar a moderada temperatura $T \leq 500^{\circ}\text{C}$, la facilidad de uso de diversos sustratos y que permite una alta productividad y depósito de gran área [23], [38].

La obtención de buenos resultados al preparar películas delgadas utilizando la técnica de rocío pirolítico está sujeta al control de los siguientes parámetros: la concentración de la solución, la temperatura de la solución, el flujo de los gases de transporte, el diámetro de la boquilla de atomización, la altura de la boquilla de atomización y la temperatura del sustrato [39].

2.4.2. Etapas en el proceso de deposición.

La deposición de película delgada utilizando rocío pirolítico se puede dividir en tres etapas principales que son: La atomización de la solución de precursora, el transporte del rocío resultante y la descomposición de la sustancia precursora sobre el sustrato [40].

2.4.2.1. La atomización de la solución precursora

La atomización tiene por objetivo transformar una sustancia que se encuentra en estado líquido en un aerosol. Los métodos de atomización existentes convierten siempre la energía que se suministra al sistema en energía libre de tensión superficial, ya que la superficie líquido-gas aumenta drásticamente en estos procesos. Este es el caso de los atomizadores neumáticos que transforman la energía cinética producto del movimiento de un gas. Los atomizadores ultrasónicos transforman la energía eléctrica producida por la utilización de materiales piezoeléctricos y los atomizadores electro hidrodinámicos que utilizan energía electrostática [41].

Para que se produzca una buena deposición, el sistema de atomización debe garantizar que la solución precursora se pulverice finamente transformándose en aerosol. Además, el

sistema de atomización debe permitir una distribución homogénea de las pequeñas gotas de solución [42]. Dentro de los métodos de atomización más comunes empleados en la técnica de rocío pirolítico destacan:

- a) La atomización neumática: en ésta, el gas que viaja a una alta velocidad crea una diferencia de presión permitiendo que se pulverice la solución, Fig. 2.6a.
- b) La atomización ultrasónica: utiliza un elemento piezoeléctrico el cual genera ondas ultrasónicas en el rango de 10KHz-10MHz, que al entrar en resonancia con la solución precursora produce el aerosol (Fig. 2.6b).
- c) La atomización electrostática: donde la solución precursora es expuesta a un intenso campo eléctrico.

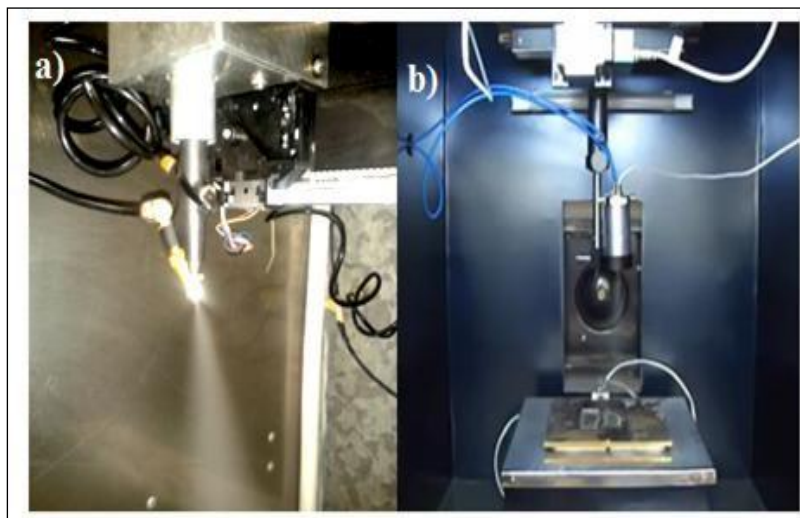


Figura 2.6 Modos de atomización de soluciones precursoras para la técnica de rocío pirolítico. a) Neumática, b) Ultrasónica.

Es conocido que el método de atomización neumática es el más sencillo de utilizar. Sin embargo, distintos investigadores han reportado [24], [43], [44] la preparación de películas delgadas de dióxido de estaño por rocío pirolítico utilizando como atomizador

una pistola de aerografía y otros casos un atomizador de perfume, obteniendo propiedades comparables a las películas preparadas por técnicas de mayor costo. Esto evidencia la gama de posibilidades de atomización de esta técnica.

2.4.2.2. Transporte del rocío (aerosol)

En el rocío pirolítico, las microgotas que se trasladan desde el dispositivo de atomización hasta el sustrato terminan evaporándose. Para la preparación de películas homogéneas, es importante que durante el viaje atomizador-sustrato las gotitas no formen cúmulos de solución antes de llegar a la superficie. Investigaciones recientes [24], [25], han demostrado que el mecanismo de crecimiento de la película de SnO_2 está influenciado por fuerzas que determinan la trayectoria de las gotitas en su viaje hacia el sustrato.

La gravedad y las fuerzas eléctricas figuran entre las más comunes, además el efecto termoforético (fuerza de un gradiente de temperatura) y de Stokes se deben también tener en cuenta. Por ejemplo, a una temperatura de superficie de $350\text{ }^\circ\text{C}$ y un gradiente térmico de $500^\circ\text{C}/\text{cm}$ se calculó que la fuerza termoforética es igual a la fuerza de gravedad para una gota de $2\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. En base a estas observaciones se ha estimado que la película crece a partir del vapor formado por las gotitas que están muy cerca del sustrato caliente en una forma de deposición de vapor químico.

2.4.2.3. La descomposición del precursor sobre el sustrato

Cuando el aerosol está en las cercanías del sustrato caliente, el disolvente contenido, se evapora y los productos resultantes de la reacción pirolítica se depositan sobre la superficie

del sustrato. La temperatura es uno de los parámetros que determina las propiedades del material depositado. La cristalinidad es un ejemplo de las propiedades que dependen de la temperatura y de la cual se desprenden el resto de las propiedades del material.

En cuanto a las propiedades del sustrato, este debe ser elegido en función de sus propiedades térmicas ya que a las temperaturas de depósito debe permanecer estable. La naturaleza de éste tiene gran influencia en la morfología superficial, la adherencia y la cristalinidad de la película depositada. La tasa de depósito es un parámetro que depende de la temperatura, de la concentración de la solución y de la cantidad de aerosol que llega al sustrato.

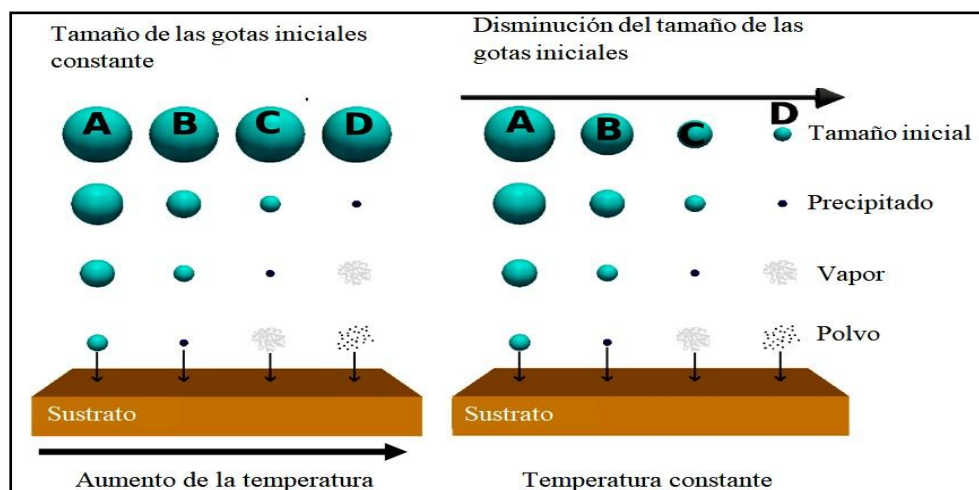


Figura 2.7 Etapas o secciones de descomposición de la solución precursora en función de la temperatura durante el depósito químico en fase de vapor. (Tomado de Miranda, 2018)

Perednis [35], destaca diferentes esquemas en el proceso de deposición que se pueden dar en la superficie del sustrato y que dependen de la temperatura como se muestran en la Fig. 2.5. En la sección A, la temperatura del sustrato es baja y las gotas lo alcanzan en estado líquido. El solvente en que está disuelto el compuesto principal se evapora

lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato. Para la sección B, la temperatura del sustrato es mayor y el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de alcanzar el sustrato y el precipitado llega a él en estado sólido. En la sección C, a una temperatura lo suficientemente alta y con una solución muy volátil; la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado ocurren en sucesión.

Así, los vapores generados se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en fase heterogénea sólido-gas, lo cual produce el compuesto final. A temperaturas aún mayores (sección D), la reacción química se lleva a cabo antes de que los vapores alcancen al sustrato. Los productos de esta reacción química se depositan sobre el sustrato en forma de polvo muy fino.

Con los procesos descritos y representados en la Fig. 2.7, es posible obtener películas depositadas en los sustratos. La adherencia en los casos A, B y D no es muy buena, aunque puede mejorarse con tratamientos térmicos posteriores con el problema de que esto afecta las propiedades ópticas del material depositado. En la sección C, las películas depositadas tienen una excelente adherencia al sustrato y las propiedades ópticas del material son de alta calidad.

El sustrato juega un papel importante en la deposición, es por eso que, una buena limpieza puede acondicionar la superficie para garantizar una buena adhesión, además el sustrato debe presentar buena resistencia mecánica, insolubilidad en agua y estabilidad a altas temperaturas.

2.5. Celdas Solares Fotosensibilizadas (DSSC)

2.5.1. Descripción

Las celdas solares fotosensibilizadas también conocidas por las siglas DSSC fueron inventadas en 1991 por un grupo de investigación de la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL), encabezado por Michael Grätzel y Brian O'Regan [9], quienes lograron una eficiencia, η , del 7 al 10% en espectro de irradiación AM 1.5. Estas celdas están compuestas por: un fotoelectrodo, un electrolito redox (de reducción y oxidación), y un contraelectrodo.

Como fotoelectrodo se pueden utilizar varios materiales semiconductores como Si, GaAs, InP o CdS. Estos materiales, cuando se utilizan con un electrolito redox adecuado, pueden producir una eficiencia en conversión de luz solar a corriente de aproximadamente el 10%. Sin embargo, bajo irradiación, el electrodo se suele corroer en la solución electrolítica, repercutiendo esto en la baja estabilidad de la célula solar. En este sentido se sigue investigando para desarrollar celdas solares más estables [45].

Los óxidos semiconductores (TiO_2 , ZnO , y SnO_2) tienen buena estabilidad bajo irradiación en la solución. Sin embargo, no pueden absorber luz visible porque tienen huecos relativamente amplios en su espectro de frecuencia. La sensibilización de estos huecos con fotosensibilizadores, tales como colorantes orgánicos, se ha utilizado en tecnología fotográfica desde finales del siglo XIX. Estos fotoelectrodos de óxidos

semiconductores sensibilizados con colorante se utilizan actualmente en celdas solares fotoelectroquímicas.

En los primeros diseños se usaron como fotoelectrodos materiales cristalinos, los cuales no pueden adsorben una gran cantidad de colorante debido a sus propiedades estructurales. Este hecho derivó en una mala eficiencia en captación de luz y, en consecuencia, en un bajo rendimiento en conversión de luz en corriente. Además, los colorantes orgánicos que se utilizaron tenían una baja absorción en el rango visible del espectro, lo que contribuyó al bajo rendimiento de la celda [46].

Para mejorar la eficiencia en la captación de la luz y el rendimiento de la celda, los investigadores utilizaron dos enfoques: por una parte, el desarrollo de fotoelectrodos con grandes superficies que pudieran adsorber gran cantidad de colorante y por otra la síntesis de colorantes con mayor rango de absorción. Las mejoras significativas en la ejecución de celdas solares fotosensibilizadas (DSSC, o células Grätzel) se deben principalmente al desarrollo de electrodos de capa fina de TiO_2 nanoporoso, que tienen una gran superficie capaz de adsorber una gran cantidad de fotosensibilizador, y a la síntesis de nuevos fotosensibilizadores basados en compuestos de rutenio, capaces de absorber luz en el rango visible del espectro y en la región cercana al infrarrojo (desde 400 a 800 o 900 nm).

2.5.2. Principales Componentes

A continuación, se presentan los principales componentes de las DSSC:

(1) un soporte mecánico recubierto con óxidos conductores transparentes; (2) la película semiconductor, generalmente TiO_2 ; (3) un sensibilizador adsorbido por la superficie del semiconductor; (4) un electrolito que contiene un mediador redox; (5) un contra electrodo capaz de regenerar el mediador redox, como un recubrimiento de platino. La representación esquemática de una celda solar sensibilizada por colorante se muestra en la Fig. 2.8

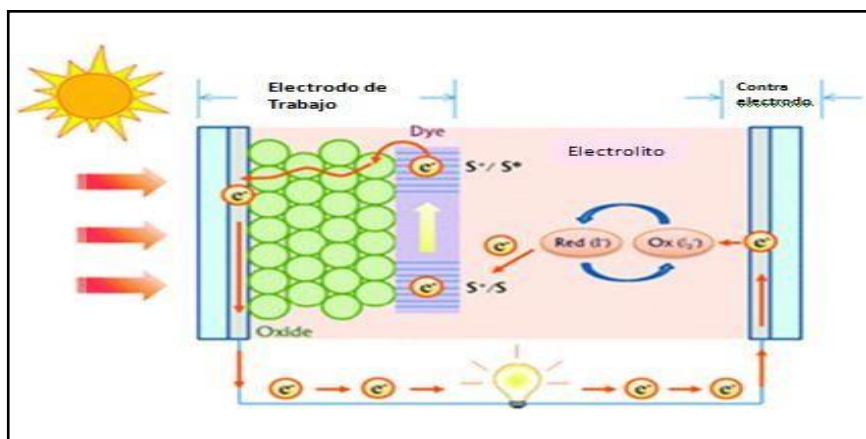


Figura 2.8. Representación esquemática de una celda solar sensibilizada por colorante
<http://natzone.org/images/janeth/c2cp43089d-f1.gif>

2.5.3. Sensibilizador o colorante

La banda prohibida de la fase anatasa del TiO_2 es aproximadamente 3.2 eV, siendo grande para absorber la luz visible (1.6 eV a 3.3 eV), por tanto, necesita convertirse ópticamente activa en dicho rango. El complejo de rutenio, cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato) rutenio (II) bistetrabutil amonio, también conocido como N719, es el que se usó como sensibilizador en este trabajo, cuya estructura molecular se muestra en la Fig. 2.9

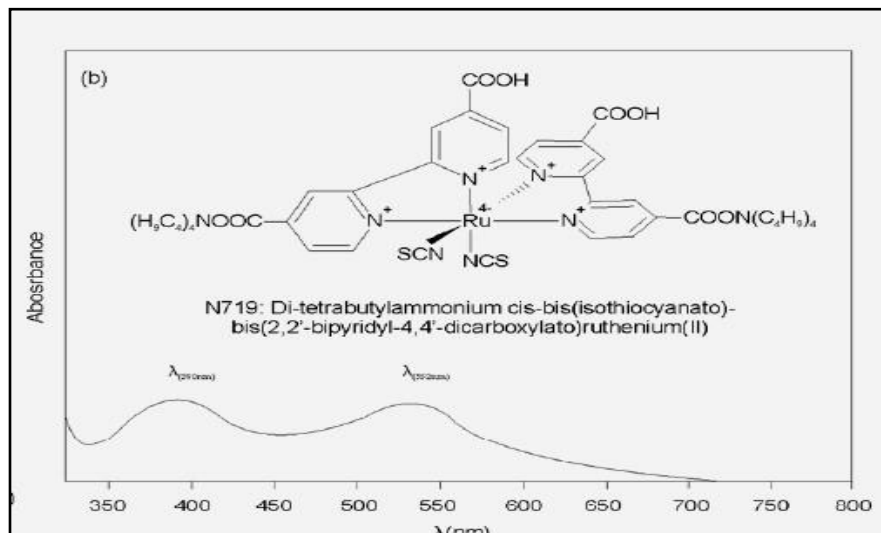


Figura 2.9 Estructura molecular del colorante N719 [49]

Algunos requerimientos generales para escoger el colorante más apropiado son:

1. Amplio espectro de absorción, para captar la mayor radiación solar posible, ya que la mayor parte de la radiación es emitida en la región de 400 a 800 nm, el colorante debe ser capaz de capturar lo máximo posible de luz solar [47].
2. El estado excitado del colorante debe ubicarse energéticamente sobre la banda de conducción del semiconductor, para garantizar una inyección rápida de electrones.
3. El tiempo de vida del estado excitado del colorante debe ser suficientemente largo y así evitar la recombinación.
4. El colorante oxidado debe tener un mayor potencial positivo que el par redox en el electrolito.
5. Para prevenir la recombinación del electrón inyectado con el colorante oxidado, el último debe ser rápidamente regenerado por el electrolito redox.

6. El colorante necesita grupos de anclaje que permitan ligarse a la superficie del semiconductor, posiblemente como puentes de inyección de electrones [48].

El N719 ha demostrado poseer gran parte de estas características por lo que está siendo ampliamente utilizado en celdas del tipo DSSC [49], [50].

2.5.4. Electrolito

El electrolito redox sirve para regenerar al colorante, el cual ha sido oxidado por inyección del electrón al semiconductor, y transferir la carga positiva al contraelectrodo, donde el par redox por sí mismo es regenerado por un flujo de electrones que regresa a través del circuito externo. El electrolito usado en este trabajo es el par I^-/I_3 , el cual tiene la ventaja de mostrar una alta sobretensión para una reducción sobre TiO_2 , el cual puede ser atribuido al mecanismo complicado de transferir 2 electrones. Aun así, se exhiben grandes intercambios de densidades de corriente sobre superficies catalíticas como platino o carbón [51].

A continuación, algunos requerimientos generales para el electrolito. El par redox debe tener un potencial electroquímico más negativo que el colorante oxidado, así la reducción podrá tener lugar. Tiene que ser reversible en el contraelectrodo, pero no debe reaccionar con el TiO_2 . Debe ser estable por un largo tiempo, aproximadamente 20 años, conservar sus propiedades sobre un considerado rango de temperatura, no ser tóxico ni volátil.

2.5.5. Contraelectrodo

La función del contraelectrodo es transferir los electrones que llegan del circuito externo y regresan al electrolito redox. Aquí tiene que haber una buena conducción y exhibir una baja sobretensión para la reducción del par redox. Además, sirve como espejo,

reflejando la luz transmitida por el fotoelectrodo para atravesarlo por segunda vez, así aumentar la absorción de luz con una cantidad dada del colorante [52].

Como contraelectrodo se suele utilizar un sustrato de óxido conductor transparente revestido de platino ($5\text{--}10\text{ }\mu\text{g por cm}^2$ o aproximadamente 200 nm de espesor) o bien revestido de carbono.

2.5.6. Mecanismo de funcionamiento

Al incidir sobre el fotoelectrodo la radiación ($h\nu$) es absorbida por el sensibilizador o colorante, sobre el semiconductor, que pasa a su estado excitado. A partir del estado excitado del colorante se produce la inyección de electrones en la banda de conducción del TiO_2 , y a su vez los electrones se difunden a través de las nanopartículas hasta el sustrato conductor [53].

El circuito se cierra externamente en el contraelectrodo donde los electrones reducen el I_3^- a I^- , especie que repondrá electrones al nivel desocupado en el colorante, cerrando el ciclo de corriente.

Durante este ciclo se producen procesos no deseados que suponen una pérdida de la eficiencia de la celda solar. Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 pueden recombinarse con el colorante oxidado o con los iones I_3^- en la superficie del semiconductor.

Para obtener buenas eficiencias es necesario que los procesos de inyección y regeneración estén cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación [54].

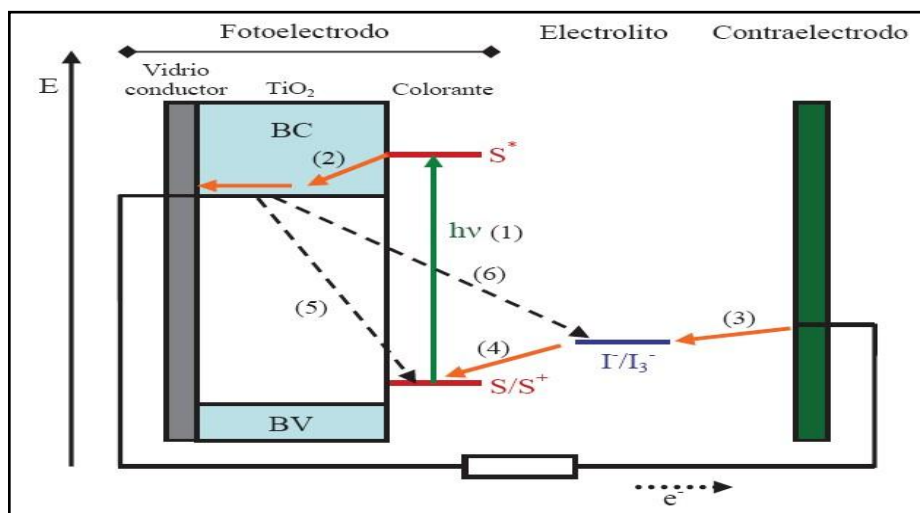


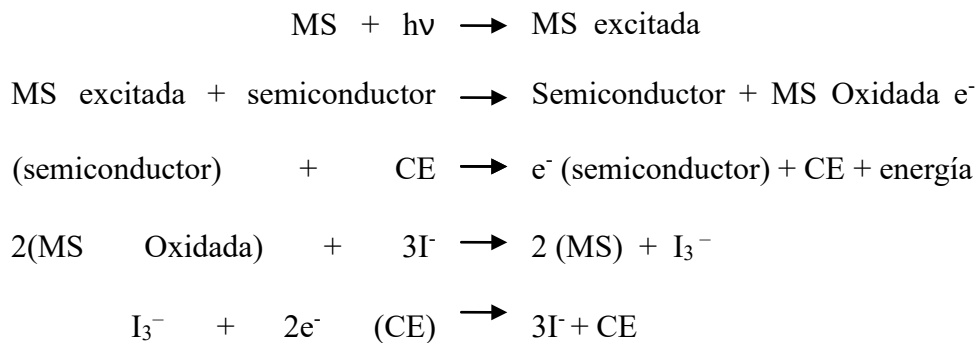
Figura 2.10. Esquema del funcionamiento de una DSSC. Los procesos que tiene lugar son: excitación (1), inyección (2), reducción del electrolito (3), regeneración del colorante (4). Durante el ciclo pueden producirse pérdidas de eficiencia por recombinación (5 y 6). [54]

La Fig. 2.10 muestra el principio de funcionamiento de las DSSC, el cual se basa en procesos de transferencia interfacial de electrones. Entre ellos, el flujo de carga en la interface semiconductor – electrolito, que se debe a la diferencia entre el nivel de Fermi (E_F) del TiO_2 y el potencial redox del electrolito. En la oscuridad, el nivel de Fermi del TiO_2 es igual al potencial redox del electrolito, y no fluye una corriente neta. Bajo iluminación, el nivel de Fermi del TiO_2 se desplaza mientras la concentración de electrones aumenta en el TiO_2 [55]. Otro proceso clave en el mecanismo de funcionamiento de las DSSC es la absorción de luz por el colorante. Cuando el colorante absorbe la luz del sol, un electrón es excitado desde el nivel del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) al nivel del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). Un aspecto importante por considerar es la posición relativa entre estos orbitales

moleculares del colorante y las bandas de energía del semiconductor, para asegurar la transferencia electrónica [56].

Existen reportes que indican que la inyección de electrones del colorante excitado a la banda de conducción del TiO_2 (1) toma un lapso de 100 fs a 100 ps, siendo de las reacciones más rápidas que existen. La regeneración de las moléculas del colorante (4) ocurre en el orden de los μs y compite con la recombinación de electrones a las moléculas oxidadas (5) que es del rango de μs a ms, y la recombinación de electrones a las moléculas oxidadas del par redox que ocurre en el rango de milisegundos a segundos.

Los mecanismos involucrados son los siguientes:



2.6. Modelos físicos para caracterización óptica y electrónica de los TCO's

Los modelos ópticos para estructuras multicapa de películas delgadas, se utilizan en varias aplicaciones importantes, como el diseño y análisis de recubrimientos ópticos y aplicaciones en celdas solares, por mencionar algunos.

Estos modelos ópticos predicen el perfil de reflectancia, transmitancia o profundidad de absorción en función de la longitud de onda. Sin embargo, para un cálculo preciso de estos parámetros, es crucial que la interferencia entre múltiples reflexiones internas se tenga en cuenta correctamente. Por lo tanto, en un sistema multicapas las capas con un grosor óptico menor que la longitud de coherencia de la luz incidente causan franjas de interferencia observables (fringes) y se conocen comúnmente como capas coherentes.

Las capas mucho más gruesas, que no dan lugar a franjas observables, se denominan capas incoherentes. Generalmente, la mayoría de los sistemas multicapa de película delgada consisten en capas coherentes e incoherentes. Un ejemplo simple es un recubrimiento anti reflectante delgado, sobre un sustrato grueso. Las mediciones de reflectancia (R) o transmitancia (T) de dicho sistema, muestran que existe interferencia en el recubrimiento coherente, pero no en el sustrato incoherente. Los enfoques convencionales para modelar los sistemas multicapa se basan comúnmente en el método denominado matriz de transferencia se usa para resolver las ecuaciones de Maxwell en un sistema multicapa sujeto a un campo incidente uniforme E . En estas se utilizan las ecuaciones de Fresnel para describir la reflexión de la luz mediante una interfaz plana entre dos medios.

Las propiedades dieléctricas y conductoras de cada capa se pueden estudiar utilizando los criterios que definen las propiedades ópticas de los sólidos en términos de la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia $\epsilon(\omega)$. Así, las transiciones de electrones en un medio entre los niveles de energía determinan su función dieléctrica y luego las propiedades ópticas.

A continuación, se presentan las diferentes estructuras de bandas que encontramos en los materiales sólidos. En el caso de los aislantes, la Fig. 2.11a muestra que existe una gran separación (banda prohibida) entre la banda de valencia y la banda de conducción. Ningún electrón salta a la banda de conducción sin absorber suficiente energía externa.

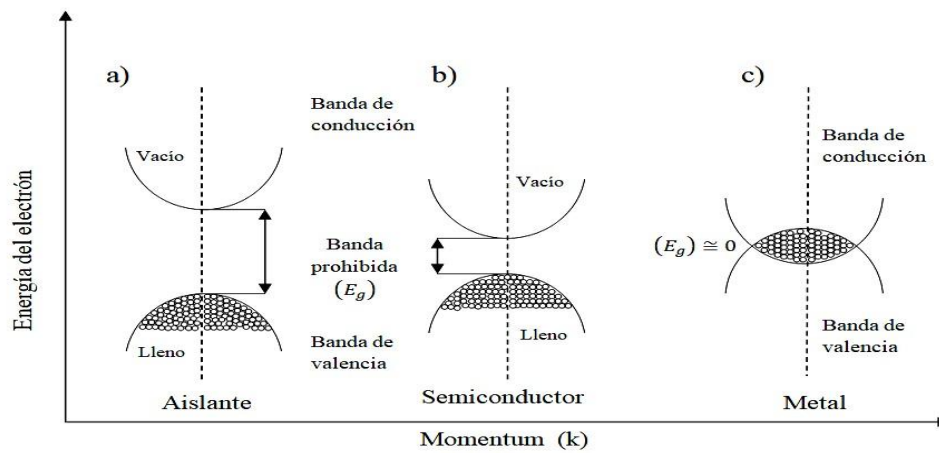


Figura 2.11 Estructuras de banda típicas de aisladores, semiconductores y materiales metálicos

Los materiales semiconductores tienen básicamente la estructura de banda similar a la de los aislantes, Fig. 2.11b; sin embargo, si fotones con energía mayor o igual al de la banda prohibida inciden sobre el material, la densidad electrónica en la banda de conducción aumentará como resultado de transiciones electrónicas entre las bandas. Por otro lado, en el caso de los materiales metálicos, las bandas de energía se superponen entre sí o, en ciertas condiciones, están parcialmente llenas, como se muestra en la Fig. 2.11c.

La superposición de las bandas de valencia y las bandas de conducción permite que los electrones se muevan libremente a través de las bandas, por lo que las transiciones entre bandas dentro de los metales pueden ocurrir fácilmente, aun ante una excitación por fotones

a bajas frecuencias. Por lo tanto, aunque las densidades de los portadores libres (electrones) son bajas, su alta movilidad contribuye a la conductividad de los metales. El mecanismo de esta conducción electrónica intrabanda se explica por la teoría de Drude. A continuación, se presentan los aspectos más relevantes de dicha teoría, además de la teoría de Lorentz importante en la descripción materiales dieléctricos. Ambas teorías son fundamentales en el estudio de las propiedades optoelectrónicas de los TCO.

2.6.1. Modelo de Drude – Lorentz

El modelo de Drude proporciona una base de la mecánica clásica para la conductividad de los metales, basada en la aplicación de la teoría cinética a los electrones en un sólido. Proporciona unos resultados razonables, aun cuando actualmente ha sido superado por el correspondiente modelo cuántico basado en la teoría de bandas de conducción. Según este modelo, un material dieléctrico está formado microscópicamente, por una red cristalina en la que existen tanto electrones ligados como electrones libres de moverse por la red [57].

Supone que el material contiene iones positivos inmóviles y que un "gas de electrones" clásicos, que no interactúan entre sí de densidad n , donde el movimiento de cada uno se encuentra amortiguado por una fuerza de fricción producto de las colisiones de los electrones con los iones, caracterizada por un tiempo de relajamiento τ . Los electrones ligados están sometidos a una fuerza elástica que los hace oscilar alrededor de los iones de carga positiva, mientras que los electrones libres son los responsables de la conductividad.

El modelo Drude- Lorentz utiliza la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_k \frac{\omega_{pk}}{\omega_{ok}^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega} \quad (5)$$

En la que el primer término ε_{∞} representa la constante dieléctrica a alta frecuencia, que la cual en los metales adopta el valor de 1. El segundo término contiene el oscilador de Drude que representa las propiedades de conductividad del material en la región del infrarrojo cercano en la que se observa los parámetros ω_p , ω_{ok} y γ_k que representan la frecuencia de plasma, la frecuencia transversa y la velocidad de relajación del portador o constante de amortiguamiento del K-ésimo oscilador de Lorentz respectivamente [58]. El tercer término contiene el oscilador de Lorentz que representa el comportamiento de la energía de banda prohibida del material en la región del UV cercano. En el modelo de Drude para semiconductores ω_p es una frecuencia en el rango del IR. Tanto ω_p como γ tienen igual significado que en el modelo de Lorentz [59], de modo que la permitividad compleja puede ser expresada como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (6)$$

Esta expresión se puede relacionar al índice de refracción complejo como se indica en la ecuación:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 + \kappa^2 \quad (7)$$

Y para ε_2 sería:

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa \quad (8)$$

Donde n y k corresponden al índice de refracción (parte real) y el coeficiente de extinción (parte imaginaria) respectivamente. La conductividad óptica compleja se puede escribir:

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{\omega\varepsilon(\omega)}{4\pi i} \quad (9)$$

Varios parámetros eléctricos pueden relacionarse a la función dieléctrica. Usando los parámetros de Drude, se puede calcular la resistividad usando la expresión:

$$\rho (\Omega - cm) = \frac{\gamma}{2\pi c\varepsilon_o\omega_p^2} = 59.918 \frac{\gamma}{\omega_p^2} \quad (10)$$

Donde c es la velocidad de la luz y ε_o es la permitividad del vacío [60]. Dado que la amplitud del oscilador Drude es proporcional a la concentración de los portadores de carga se obtienen de las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$n(cm^{-3}) = \frac{4\pi^2 c^2 \varepsilon_o m^*}{e^2} \omega_p^2 = 3.134 \times 10^{12} \omega_p^2 \quad (11)$$

Donde e es la carga del electrón y m^* es $0.28m_e$ (m_e la masa del electrón) es la masa efectiva reportada para el FTO [61].

El comportamiento de la densidad de defectos en la estructura de red se puede conocer a través de la movilidad electrónica, la cual se relaciona con el parámetro de amortiguamiento mediante la relación:

$$\mu(cm^2/Vs) = \frac{e}{2\pi m^* c \gamma} = \frac{3.328 \times 10^4}{\gamma} \quad (12)$$

Por otro lado, el camino libre medio (ℓ) del electrón se puede calcular con la siguiente ecuación, donde h es la constante de Planck's :

$$\ell(\text{\AA}) = \frac{h}{2e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \mu = 2.039 \times 10^{-7} n^{1/3} \mu \quad (13)$$

La degeneración de la película se puede evaluar calculando la energía relativa de Fermi para la banda de conducción mínima llamada efecto de Burstein-Moss [62].

$$\Delta E_{BM}(eV) = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = 1.302 \times 10^{-14} n^{2/3} \quad (14)$$

2.7. Técnicas Experimentales de Caracterización

En esta investigación se utilizaron distintas técnicas de caracterización morfológica, estructural, óptica y eléctrica. También se caracterizó la celda solar para determinar su eficiencia.

2.7.1. Espectroscopia Ultravioleta y Visible (UV-Visible)

La absorción de las radiaciones ultravioletas, visibles e infrarrojas depende de la estructura de las moléculas y es característica para cada sustancia química. En las mediciones de ultravioleta-visible se utilizan haces de radiación del espectro electromagnético en el rango UV de 180 a 380 nm y en el de la luz visible de 380 a 780 nm, por lo que permite estudiar los espectros de transmitancia, absorbancia y reflectancia de una muestra al interactuar con la ya mencionada radiación.

Los estudios de transmitancia o absorbancia en la región UV-visible consisten en hacer incidir un haz de luz monocromática a través un medio homogéneo, durante su transición la luz incidente sufre una disminución exponencial en su intensidad inicial, esta disminución es proporcional al espesor del medio y al coeficiente de absorción del medio, por lo que la cantidad de luz resultante luego de atravesar el medio será menor que la inicial.

Estos principios se pueden modelar mediante la relación:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (15)$$

Donde, I_0 es la intensidad del haz incidente, I es la intensidad del haz transmitido, α es el coeficiente de absorción de la muestra y d es el espesor. A esta relación se le conoce como Ley de Lambert. A la razón entre la intensidad de radiación transmitida e incidente $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ representada en la Ecuación 16 se le conoce con el nombre de transmitancia.

De esta forma el valor de la transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según las siguientes expresiones:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (16)$$

$$T(\%) = \left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot 100 \quad (17)$$

Las mediciones de absorbancia o transmitancia se hacen por comparación entre la muestra problema y un estándar arbitrario o referencia. Como la referencia debe poseer un porcentaje de transmitancia de 100%, esta es llamada referencia de 100% y es equivalente a una absorbancia de cero, por lo que resulta conveniente expresar la transmitancia en términos de porcentaje.

Por otra parte, la absorbancia se define como la cantidad de energía radiante absorbida por una sustancia pura o en solución y se relaciona con la transmitancia mediante las ecuaciones:

$$A = -\log T \quad (18)$$

Utilizando el valor de transmitancia en porcentaje, la absorbancia se puede expresar como:

$$A = 2 - \log \%T \quad (19)$$

Al sustituir la ecuación 5 en la ecuación 8 obtenemos:

$$A = [d \cdot \log(e)]\alpha \quad (20)$$

Las medidas de transmitancia y absorbancia se llevan a cabo con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Visible, este aparato que en esencia consta de un monocromador (prisma o red de difracción) que controla la longitud de onda de la radiación proveniente de dos fuentes, estas fuentes de radiación son lámparas, una para la región ultravioleta y la otra para la región visible. Estas fuentes emiten un espectro continuo, por lo que se utilizan monocromadores para obtener un haz de longitud de onda específica (monocromática).

Posteriormente, el haz se divide en dos haces por medio de un divisor de haz. Uno de los haces incide sobre la muestra y el otro haz incide sobre una referencia. Ambos haces transmitidos se detectan y el cociente entre ellos nos da la transmitancia con respecto a una referencia para la longitud de onda particular. Mediante un barrido en longitudes de onda se puede obtener la transmitancia para cada longitud de onda. En el estudio del espectro de transmitancia de una película delgada, el sustrato sobre el cual está depositada la película juega un papel fundamental en el proceso, por lo cual este debe ser lo más transparente posible en la región que se desea estudiar la película.

El espectro de transmitancia ultravioleta y visible típico de una película delgada obtenido mediante el uso de un espectrofotómetro UV-visible se presenta en la Fig. 2.12 En esta se pueden observar dos regiones, una es una zona de alta transmitancia, mientras

que en la otra se observa un valor de transmitancia inferior. Un aspecto interesante de la región de alta transmitancia es que en ella existen picos (máximos) y valles (mínimos). Estos máximos y mínimos se deben a las múltiples reflexiones que experimenta un haz en las diferentes interfaces aire-semiconductor, semiconductor-sustrato y sustrato-aire, formando un patrón de interferencia.

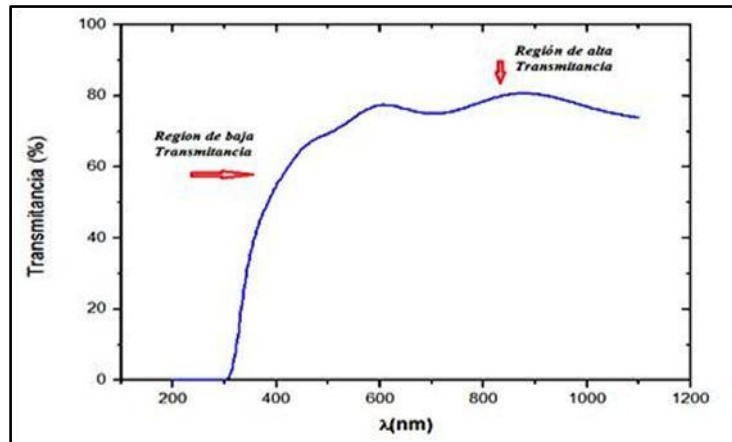


Figura 2.12. Espectro de transmitancia de una película delgada

En el caso del espectro de transmitancia para un semiconductor se puede calcular la energía correspondiente al ancho de la banda prohibida (E_g), además es posible estimar el espesor de las películas, así como su índice de refracción a través de un proceso de modelación.

Para determinar el ancho de banda prohibida para el caso de transiciones directas o indirectas se puede realizar a partir de las ecuaciones 2 y 3 respectivamente. Una cantidad que está presente en ambas relaciones es el coeficiente de absorción (α) de la muestra, el cual es proporcional a la absorbancia de la muestra.

El hecho antes mencionado queda demostrado mediante la utilización de las ecuaciones (6) y (8) y la ley de Lambert queda de la siguiente manera: $T = \frac{I}{I_0}$ por (16),

$A = -\log(T)$ por (18) y la Ley de Lambert $\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}$

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(e^{-\alpha d}) = \alpha d \log(e)$$

En consecuencia, quedaría: $A = (0,4343d)\alpha$ (21)

Como el espesor es una constante, la absorbancia solo depende del coeficiente de absorción (Ecuación 21). Así, es posible estimar la banda prohibida a través del espectro de absorbancia.

El índice de refracción n del material se puede obtener a partir de los mínimos de transmitancia en la región de alta transmitancia. Asumiendo que en esta zona y el índice de refracción del vidrio es 1.5 [63] así, tenemos:

$$n = \left[M + (M^2 - 2,25)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Donde el valor de M queda definido por la expresión:

$$M = \frac{3}{T_{\min}} - 1,62 \quad (23)$$

Estas ecuaciones son válidas en el caso de que la radiación luminosa incida de forma perpendicular a la superficie. El espesor de las muestras se puede calcular a partir de dos máximos o dos mínimos sucesivos en la región de alta transmitancia.

Esto se logra mediante la relación:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (24)$$

En esta expresión, n_1 y n_2 corresponden a los índices de refracción del material para longitudes de ondas respectivas λ_1 y λ_2 . A este método se le conoce como método de mínimos y junto al método de envolventes (Ecuación 22) constituyen los métodos experimentales de aproximación para determinar el espesor de las películas.

2.7.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es un método utilizado para obtener información de la estructura cristalina, parámetros de red, crecimiento preferencial y tamaño de grano de un material sólido. La muestra a tratar puede estar en forma de polvo o de cristal (monocristal o policristal) también se puede presentar en forma de película delgada. Básicamente, el funcionamiento de un DRX podemos describirlo de la siguiente manera: (1) Se dirige un haz monocromático de rayos X hacia el material de muestra.

(2) El haz incidente es reflejado parcialmente en cada uno de los planos cristalinos del material, los cuales actúan como si fuesen espejos.

(3) Luego de la reflexión, los rayos reflejados interfieren para luego dirigirse a un detector.

(4) Los haces reflejados de manera constructiva serán detectados, si la diferencia de camino óptico en las trayectorias de dos rayos consecutivos es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

Así, la relación de la longitud de onda de los rayos X, el ángulo de difracción y la distancia entre planos atómicos del material (que producen la difracción del haz), está dada por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (25)$$

Donde, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo en el cual se difractan los rayos, n es el orden de la reflexión y d_{hkl} es la distancia entre cada grupo de planos atómicos de la red del cristal, donde (hkl) son los índices de Miller que especifican el plano de la difracción como se observa en la Fig. 2.13.

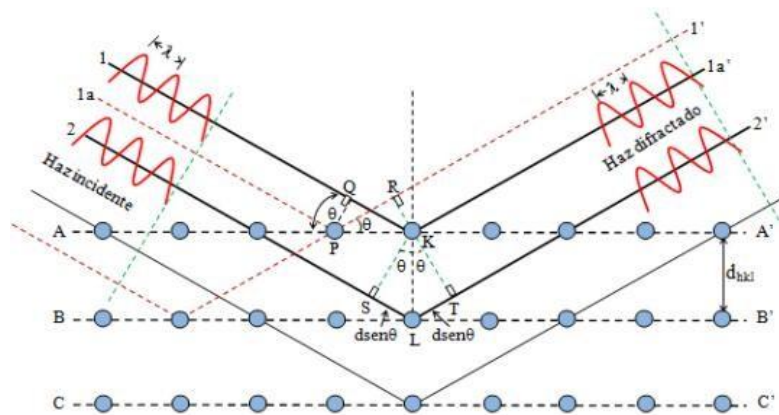


Figura 2.13 Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por una distancia interplanar d_{hkl} [101]

La ecuación 25, indica que, para una longitud de onda específica, solo en ciertos valores de θ , los planos interfieren constructivamente y producen un espectro intenso de difracción, este comportamiento solamente puede ocurrir para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ [64]. De no cumplirse la ley de Bragg, los planos dispersan haces desfasados uno con respecto al otro, de manera que la intensidad difractada es nula.

El valor de d_{hkl} para cada par de planos de reflexión, también se calcula con la relación de Bragg, por lo que el valor de d_{hkl} es característico del conjunto de planos pertenecientes a la estructura de la red, los cuales son la base para la identificación del material.

Generalmente, la identificación del tipo de material se realiza a través del uso de una base de datos, la cual contiene información de la intensidad, distancia entre planos, parámetros de red y grupo espacial para una gran variedad de materiales [64]. Al utilizar la ley de Bragg y la fórmula para la distancia interplanar de los sistemas cristalinos, se puede calcular los parámetros de red del material. Utilizando la ley de Bragg y la fórmula para la distancia interplanar de los sistemas cristalinos, se puede calcular los parámetros de red del material como se presenta en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Relaciones de espaciamiento interplanar de los sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Fórmula de distancia interplanar
Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2\text{sen}^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\text{sen}^2\beta} + \frac{2hl\cos\beta}{ac\text{sen}^2\beta}$
Triclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\left[\frac{h^2}{a^2\text{sen}^2\alpha} + \frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{k^2}{b^2\text{sen}^2\beta} + \frac{2hl(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta)}{ac} + \frac{l^2}{c^2\text{sen}^2\gamma} + \frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) \right]}{(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)}$

2.7.3. Difractograma de rayos X

Un difractograma de rayos X muestra la intensidad de rayos reflejados en función del ángulo de difracción (2θ). Los datos más importantes que se pueden analizar a partir del difractograma son los siguientes: (a) la posición de los picos de difracción expresada en valores de θ o 2θ que permite conocer la geometría de la red cristalina (parámetros de red y sistema cristalino), (b) la intensidad de los picos que proporciona información estructural completa (contenido de la celda unitaria y posiciones atómicas) y la simetría de la fase cristalina y (c) el perfil del pico de difracción que muestran la anchura y forma de los picos de un difractograma que contiene la información de las microdeformaciones de la red y tamaño del cristalito.

Los picos de difracción (hkl) puede ser utilizados para determinar diferentes parámetros de interés, tal es el caso de: la distancia interplanar (d), los parámetros de red (a, b, c), el coeficiente de textura ($T_{C(hkl)}$), entre otros. Así, la orientación preferencial de crecimiento o direcciones texturizadas presentes en las películas puede ser estimada comparando las intensidades relativas de los picos XRD con sus correspondientes en un patrón de referencia teórico natural o policristalino, es decir el llamado coeficiente de textura. Los coeficientes de textura $T_{C(hkl)}$ correspondientes a los difractogramas de las películas de FTO se obtienen mediante la técnica de Harris descrita por la ecuación 26:

$$T_{C(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \times \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]^{-1} \quad (26)$$

Donde $I_{(hkl)}$ y $I_{0(hkl)}$ son las intensidades de los picos medidos y teórico,

respectivamente. En esta expresión, n representa es el número total de picos bajo consideración.

En este trabajo, se utilizó el Refinamiento Rietveld a fin de obtener información cuantitativa precisa el valor de los parámetros microestructurales de interés, tales como el tamaño de los cristalitos y la microdeformación residual presente en las películas de FTO.

2.7.4. Microcopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización morfológica de los materiales sólidos. Esta técnica consiste básicamente en el estudio de las señales que emite un material al ser expuesto al bombardeo continuo de electrones energéticos en un proceso de rastreo programado. En los últimos años, la microscopía electrónica de barrido (SEM), se ha venido empleando en distintos campos de las ciencias y la tecnología, entre las cuales destaca: la biología, geología, química, ciencia de los materiales, entre otros.

Para obtener información por medio de un microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones de alta energía (entre 2 y 40 KeV) es focalizado y se hace incidir sobre una muestra sólida. Debido al bombardeo de electrones energéticos, la muestra emite diferentes señales, entre ellas tenemos: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-X y fotones de diferentes energías [65]. Se utilizan detectores específicos para cada tipo de señal. Un sistema computarizado se encarga del procesamiento del tipo de señal medida, ya que esta contiene información de la topografía de la muestra. Los electrones secundarios y los retrodispersados son los dos tipos de señales más empleadas para la obtención de características morfológicas de la superficie de un material. Por otro

lado, con un detector de rayos X instalado dentro del SEM, se puede obtener información sobre la composición superficial de la muestra. Esta técnica se conoce como EDAX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Toda la operación que se ejecuta con el SEM se debe realizar en vacío. Los principales componentes del SEM que pueden ser apreciados en la Fig. 2.14 son: el cañón de electrones, las lentes condensadores, el porta muestras, los detectores y la cámara de vacío.

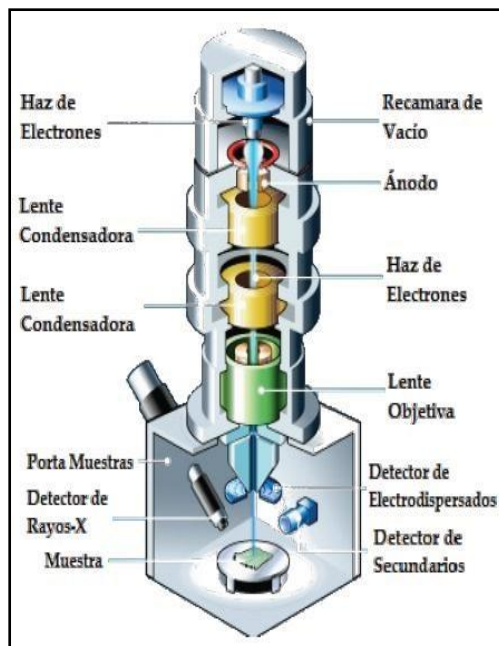


Figura 2.14 Esquema de un microscopio electrónico de barrido

2.7.5. Medidas eléctricas y resistencia laminar

Existen diferentes métodos para medir la resistividad de una muestra, dentro de ellos se sobresale por su sencillez el método de cuatro puntas de Van der Pauw. Este método se utiliza para determinar la resistividad de muestras plana de forma arbitraria, por lo cual es muy utilizado en el estudio de películas delgadas. Los requisitos para la aplicación de la técnica de Van der Pauw son: en el perímetro se deben colocar los contactos de la muestra.

Ésta debe ser homogénea como se lo permita el espesor, los contactos deben ser lo más pequeño posible comparado con las dimensiones de la muestra y la superficie de la muestra no debe presentar imperfecciones [66].

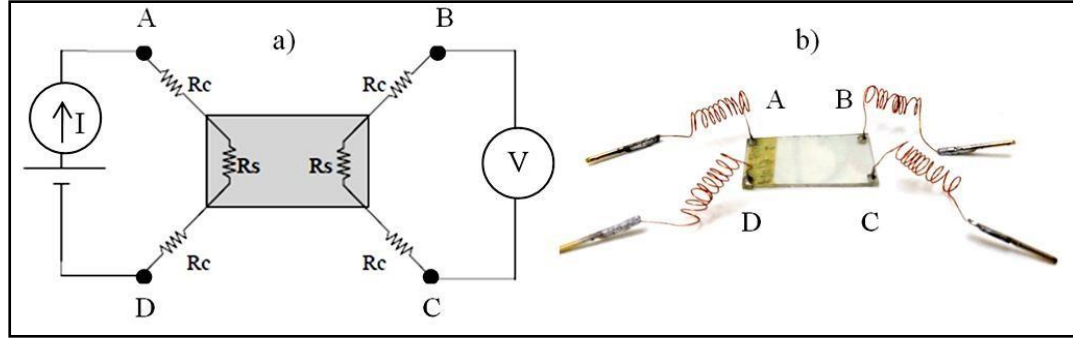


Figura 2.15. Esquema de los contactos óhmicos realizados sobre la muestra

El método de Van Der Pauw consiste en la colocación de cuatro contactos en la periferia de la muestra, como se muestra en la Fig. 2.15 Según la disposición de los contactos, existen dos resistencias características $R_{AB,CD}$ y $R_{BC,DA}$. Así, si la corriente circula entre los contactos A y B (I_{AB}), y se mide la diferencia de potencial entre C y D ($V_{CD} = V_C - V_D$) se define la resistencia $R_{AB,CD}$ como: $R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB}$. De igual modo se define la resistencia $R_{BC,DA}$ como: $R_{BC,DA} = V_{DA} / I_{BC}$. Según Van der Pauw, estas resistencias deben cumplir la relación:

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (27)$$

Donde ρ es la resistividad y d es el espesor de la muestra. De este modo la resistividad se puede calcular a partir de la relación:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot F \quad (28)$$

En la ecuación 29 el término R_S define a la resistencia laminar que se expresa como:

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot F \quad (29)$$

Donde F es un factor de corrección de geometría que depende de los valores de $R_{CD,AB}$ y de $R_{AD,BC}$ y es dado por:

$$F = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \quad (30)$$

Las unidades de R_S es el ohm, sin embargo, para distinguirla de una resistencia ordinaria la unidad que se utiliza es $[\Omega/\text{sq}]$ ó $[\Omega/\square]$. Es común utilizar la resistencia laminar en películas delgadas, sobre todo cuando las películas tienen el mismo espesor.

En el caso de muestras simétricas como círculos o cuadrados, la expresión se simplifica, quedando la resistividad como:

$$\rho = 4.532dR_{AB,CD} \quad (31)$$

Con el fin de eliminar los potenciales termoeléctricos y de contacto (V_{TC}) de los voltajes reales de la muestra, se hace circular el mismo valor de corriente eléctrica en sentidos opuestos.

$$V_{leido}(I) = V_{muestra} + V_{TC}$$

$$V_{leido}(-I) = -V_{muestra} + V_{TC}$$

Así, del voltaje de la muestra se quedan eliminando los potenciales termoeléctricos y de contacto de la siguiente forma:

$$V_{\text{muestra}} = \frac{V_{\text{leido}}(I) - V_{\text{leido}}(-I)}{2} \quad (32)$$

Las diferencias no pueden ser mayores del 10% entre los voltajes medidos en ambos sentidos de la corriente.

2.7.6. Caracterización de las celdas solares

Entre las técnicas de caracterización para las celdas solares se encuentran: las medidas de corriente – voltaje, la Espectroscopía de Impedancia y la técnica de IPCE (Eficiencia de conversión del fotón incidente).

2.7.6.1 Medidas de Corriente – Voltaje

Las medidas de I-V se pueden analizar sin iluminación y bajo iluminación como se explica a continuación:

- a) Curvas I-V sin iluminación: La ecuación 33 hace referencia a la relación que tienen la intensidad y el potencial cuando existe una unión p-n.

$$J = J_N \left(\frac{qv}{e^{nkT}} - 1 \right) \quad (33)$$

Donde:

q= carga del electrón n= Factor de idealidad del diodo (1-3 para heterouniones)

k= Constante de Boltzman

T= Temperatura del experimento

J_N = Corriente en oscuro

Para esta ecuación un factor de n cercano a 1, indica que el transporte de las cargas en la celda es por difusión.

Según Moya [67], para las heterouniones como el caso de TiO_2 /colorante, existen cuatro modelos de mecanismos de transporte de carga por los cuales se puede entender:

- Modelo de difusión: Este modelo considera dos semiconductores con factores como diferente banda prohibida y diferentes afinidades electrónicas en el que se pueden despreciar los estados en la interface de los mecanismos de transporte de los portadores de carga.
- Modelo de emisión: Este modelo combina la emisión termoiónica con el modelo de difusión, en donde se asume que los portadores mayoritarios de carga sobrepasan las barreras por la actividad térmica y se desprecian los estados en la interface.
- Modelos de emisión-recombinación: Este modelo es válido cuando una capa delgada en la interface de los semiconductores está presente, en donde existe una fuerte influencia en la velocidad de recombinación de los portadores de carga.

Estos portadores llegan a la interface mediante la emisión térmica, en donde sobrepasan sus barreras y se produce una recombinación en los estados de la interfaz. La dependencia de la corriente con el voltaje está condicionada por la ecuación 34 en el caso de que la carga espacial sea mayor que la capa considerada en la interface.

$$I = I_S \left(\frac{qv}{e^{nkT}} - 1 \right) \quad (34)$$

En donde I_s corresponde a:

$$I_s = B e^{\frac{-qvd}{nkT}} \quad (35)$$

- Modelo de efecto túnel: Este modelo describe como los portadores pasan la barrera de potencial a través de un mecanismo de efecto túnel. Se supone que el efecto túnel a través de la barrera excede ampliamente al proceso de emisión termoiónica y la dependencia de la corriente con respecto al voltaje se describe con la siguiente ecuación:

$$I = I_s (T) e^{\left(\frac{v}{v_0}\right)} \quad (36)$$

En donde v_0 se hace constante y depende de la heterounión del material.

- Modelos de efecto túnel-recombinación: Este modelo tiene en cuenta las características establecidas en el modelo efecto túnel y de recombinación.

Los modelos de difusión y de emisión predicen las dependencias de la corriente con el voltaje, que no se ajustan exactamente a los obtenidos experimentalmente. En las heterouniones reales los mecanismos de transporte generalmente, son una combinación del efecto túnel, la recombinación y del modelo de emisión termoiónica. La preponderancia de un mecanismo sobre el otro depende del voltaje aplicado al dispositivo y la forma particular en el que fue fabricado.

b) Curvas I-V bajo condiciones de iluminación: La evolución de la corriente en función del voltaje de una celda bajo iluminación es la curva I-V del diodo, a la cual se le superpone

la corriente generada por la luz, a su vez el circuito equivalente de esta se modifica con la presencia de la luz. Esta señal de luz desplaza la curva I-V hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída del diodo como se muestra en la Fig.

2.16.

Cuando la corriente producida en oscuro es sumada a la corriente producida bajo el efecto de la luz se tiene la siguiente ecuación:

$$J = J_N \left(\frac{qv}{e^{nkT}} - 1 \right) - J_L \quad (37)$$

En donde J_L es la densidad de corriente generada por la luz. La corriente J representa la cantidad de cargas creadas dentro del material por la luz incidente. Un caso de ideal se da cuando un fotón que incide en la celda con suficiente energía para desprender un electrón generando un par electrón-hueco. Los portadores sensibles a la luz serán los portadores minoritarios y la corriente creada por la luz se opone a la corriente de portadores mayoritarios por lo cual el signo de esta corriente es negativo como se expresa en la ecuación anterior.

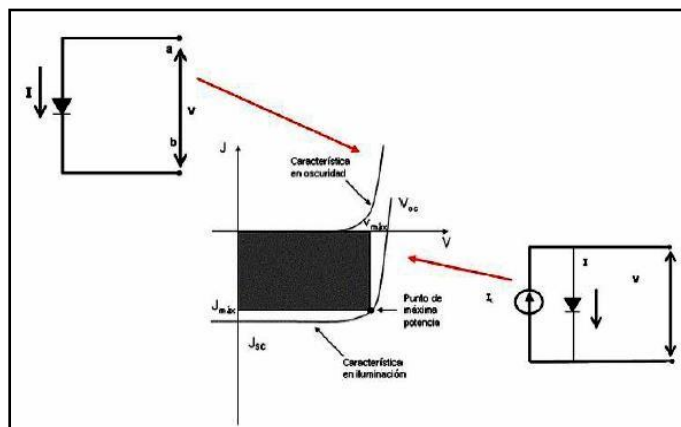


Figura 2.16. Esquema del comportamiento del diodo en oscuridad y con presencia de luz con sus respectivos circuitos equivalentes para un gráfico I-V.

Teniendo en cuenta la curva del comportamiento de I-V de una celda solar se pueden establecer los siguientes parámetros de medida para analizar y estudiar la eficiencia de la celda cuando es iluminada:

- Voltaje de circuito abierto (V_{oc}): Es el máximo voltaje que aparece entre las terminales de la celda solar cuando la corriente es nula en el dispositivo. Este voltaje es resultado de la polarización directa de la unión p-n cuando la luz incide sobre la celda, cuando en la ecuación 35 la corriente se hace cero, el voltaje de circuito abierto es dado por la siguiente ecuación:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_N} + 1 \right) \quad (38)$$

En la ecuación 38 se puede apreciar que V_{oc} depende logarítmicamente de la corriente generada por la luz y del inverso de la corriente en oscuro. Así, los valores para J_L serán mínimos, por el contrario, J_N puede llegar a tomar valores con varios órdenes de diferente magnitud, haciendo que V_{oc} este condicionado por los valores de J_N . El proceso en que los pares electrón-hueco se recombinan antes de participar en la corriente de conducción define el valor de J_N , cuanto menos portador se recombinen menor será la corriente inversa de saturación y se alcanzarán valores más altos para V_{oc} . Por otro lado, la corriente en oscuro también es dependiente de la temperatura, es directamente proporcional, cuando la temperatura incrementa el valor de J_N incrementa y el voltaje de circuito abierto disminuye. Así, el valor que tiene el voltaje de circuito abierto depende del

valor de la energía de banda prohibida o gap del semiconductor, cuanto mayor sea el valor, mayor es el valor para V_{oc} .

- Corriente de corto circuito (I_{SC}): Es la corriente que atraviesa el dispositivo cuando el voltaje entre sus dos terminales es nulo. El valor de I_{CC} depende de la generación y recolección de los portadores que son generados por la luz. Una celda con pérdidas resistivas insignificantes tendrá una I_{CC} generada por la luz, en donde $I_{CC} = I$, en donde la corriente de corto circuito es la máxima corriente que puede ser extraída del dispositivo. La corriente de corto circuito es dependiente del número de fotones que son absorbidos y de los pares electrón-hueco generados en la zona excitada de la celda. Por lo cual, la I_{SC} pueden verse afectada por una serie de factores que se describe a continuación:

Primero el área de la celda, una mayor área de celda absorberá una mayor cantidad de fotones. Generalmente para evitar esta dependencia, el valor que se maneja es la densidad de corriente J en vez de la corriente, y de esta manera se puede comparar dos celdas independientemente del área que tengan.

Segundo el número de fotones incidentes, en muchos casos se puede decir que la corriente es proporcional a la intensidad de la luz incidente, entonces para obtener un mayor valor para I_{CC} , la intensidad de la luz deberá ser mayor.

Tercero propiedades eléctricas del material semiconductor, la recombinación de portadores que puede presentarse en el volumen y/o en la superficie del semiconductor. Los parámetros de importancia son la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial (V_R). Para una celda con superficies pasivas $V_R \approx 0$ y la generación uniforme en el volumen del dispositivo está dada por:

$$J_{SC} \approx qG(L_n + L_p) \quad (39)$$

Donde, G es el factor de generación, L_n y L_p son la longitud de difusión para electrones y huecos respectivamente. De esta manera J_{SC} se hace dependiente de la longitud de difusión de electrones y huecos, y es mayor cuando la J_{SC} es también grande. De esta manera, un material semiconductor cristalino posee mayores longitudes de difusión y por ende mayor corriente de corto circuito, teniendo en cuenta lo anterior, un valor alto de longitud de difusión permite que un mayor número de pares electrón-hueco alcance la zona de la unión.

- Potencia máxima (P_m): Se define como el mayor valor de la potencia que puede generar la celda. Este valor se determina mediante la multiplicación de los máximos de corriente y del potencial. Estos valores de voltaje y de corriente que son correspondientes al valor de potencia máxima son denominados como I_{max} y V_{max} mediante los cuales se obtienen parámetros como el Factor de llenado.
- Factor de llenado (FF por sus siglas en inglés): Los valores máximos que se pueden obtener en una celda fotovoltaica son la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto. Sin embargo, en este punto la potencia en donde $P = V \times I$ es igual a cero. Entonces, es necesario encontrar el punto de la curva $I \cdot V$ en donde el producto se determina como el punto de máxima potencia Fig. 2.17

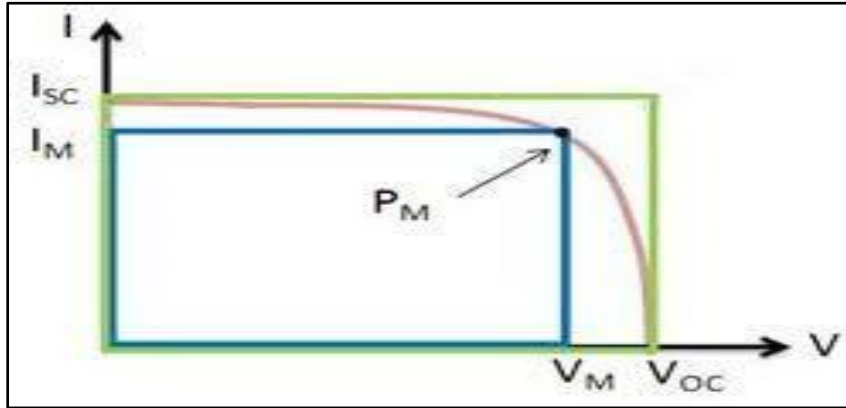


Figura 2.17 Curva I-V con línea continua y curva P-V línea punteada

El factor de llenado es un parámetro que determina la potencia máxima que se obtiene de una celda fotovoltaica para una radiación solar dada y se puede definir como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto de la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto de la celda, esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc}} \quad (40)$$

De la Fig. 2.14 se puede decir que la curva máxima que se puede obtener es un cuadrado en el que V_{oc} sería igual a V_{max} y J_{SC} igual a J_{max} . En principio podría decirse que un aumento V_{oc} implicaría un posible aumento de FF. Sin embargo, esto es poco probable en las celdas solares comunes ya que el valor de V_{oc} viene determinado esencialmente por el valor de la energía de banda del semiconductor y por los mecanismos de recombinación.

Además, el factor de idealidad varía en la práctica entre valores de 1 a 3 independientemente del mecanismo de transporte. Si el valor de n es mayor menor

será el valor para FF. Al mismo tiempo, los valores altos para n indican la presencia de mecanismos de transporte de difusión y entonces V_{oc} decrece y el valor de FF disminuye.

➤ Eficiencia (η): Esta descrita por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P_{ilm}} \times 100 \quad (41)$$

En donde P_{ilm} es la potencia de la luz que incide sobre la celda y la densidad de corriente J_{sc} se obtiene mediante la división de la corriente I_{sc} entre el área de la celda. Una máxima eficiencia en el laboratorio puede ser obtenida cuando la potencia de radiación es aproximadamente igual a la del sol en la superficie terrestre 100 mW/Cm^2 . Por esta razón, los simuladores que hoy día se utilizan reproducen el espectro en longitudes de onda de la radiación solar permitiendo obtener la potencia que se necesita [67].

2.7.6.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica y los Diagramas de Nyquist y Bode

En términos generales, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) consiste en una técnica donde se aplica un potencial alterno a un electrodo en estudio a fin de obtener información respecto de una interfase particular [68].

Si se aplica cierto potencial V_o a un determinado electrodo se espera observar una corriente constante. Si el potencial aplicado varía en el tiempo, perturbando al electrodo en estudio con un potencial alterno, puede representarse la variación del potencial aplicado al electrodo respecto al tiempo (t) según la siguiente expresión:

$$V_{(t)} = V_0 \text{ sen}(\omega t) \quad (42)$$

En esta relación la frecuencia (ω) se expresa en radianes por segundo, de donde $\omega=2\pi f$ siendo f la frecuencia en Hertz. Ahora, por la aplicación de dicho voltaje superpuesto a un potencial dado, ya no se observará una corriente constante. La corriente también variará con cierta frecuencia. La relación de la dependencia de la corriente respecto al tiempo es análoga a la ecuación 49 para el potencial, pero desfasada cierto ángulo θ (theta).

$$I_{(t)} = I_0 \text{ sen}(\omega t - \theta) \quad (43)$$

La impedancia (Z) queda definida según la siguiente relación:

$$Z(t) = \frac{V_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{V_0 \text{ sen}(\omega t)}{I_0 \text{ sen}(\omega t - \theta)} = \left(\frac{V_0}{I_0} \right) \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t - \theta)} \quad (44)$$

La cual puede ser representada como un número complejo,

$$Z = \text{Re}Z + i\text{Im}Z \quad (45)$$

Donde $\text{Re}Z$ y $\text{Im}Z$ son la parte real e imaginaria de Z , respectivamente.

El ángulo θ se encuentra relacionado con el componente imaginario y real de la impedancia según la siguiente expresión:

$$\theta = \arctan \left(\frac{\text{Im}Z}{\text{Re}Z} \right) \quad (46)$$

Una representación de θ en función del logaritmo en base diez de la frecuencia se conoce como diagrama de Bode. Una celda electroquímica puede ser esquematizada empleando conceptos de electrónica como se indica en la Fig. 2.18. En dicho esquema,

R_{Ω} corresponde a la resistencia óhmica de la celda, R_{tc} representa la resistencia a la transferencia de carga y C la capacidad del material a transferir cargas hacia la solución para que ocurra una reacción electroquímica [69].

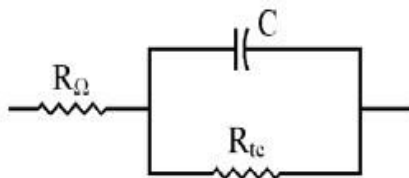


Figura 2.18. Circuito equivalente básico de una celda electroquímica

Un valor elevado de R_{tc} implicaría una dificultad del material en estudio para llevar a cabo una determinada reacción electroquímica a un ritmo apreciable. Por el contrario, un material activo desde un punto de vista electroquímico contendría un valor de R_{tc} relativamente bajo.

La representación del valor absoluto de la impedancia imaginaria en función de la impedancia real se denomina diagrama de Nyquist. Para el modelo esquematizado en la Fig. 2.15, se obtiene un gráfico como el observado en la Fig. 2.19.

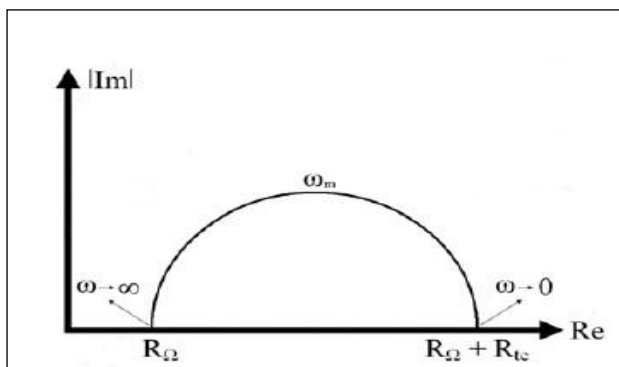


Figura 2.19 Diagrama de Nyquist. Representación esquemática de la parte imaginaria vs. la parte real de la impedancia.

2.7.6.3 Técnica de IPCE (Eficiencia de conversión del fotón incidente)

La eficiencia de conversión del fotón incidente a corriente (IPCE), también conocido como eficiencia cuántica externa (EQE), es la relación entre el número de electrones generados por la célula solar y se recoge en el circuito externo y el número de fotones de una dada longitud de onda que brilla en la célula solar. IPCE se calcula por el número de electrones que fluyen a través del circuito externo, $J_{sc}(\lambda) / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, dividido por el número de fotones incidentes, la situación crítica $(\lambda) / \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, a la longitud de onda medida, λ/nm , multiplicado por el factor de conversión 1240. Por lo general, el espectro IPCE puede ser correlacionada con el espectro de absorbancia del colorante:

$$IPCE(\%) = \frac{1240(eV \cdot nm) \times J_{sc}\left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)}{\lambda(nm) \times \phi\left(\frac{\mu W}{cm^2}\right)} \times 100 \quad (47)$$

CAPÍTULO 3

3. ASPECTOS METODOLÓGICOS

En este capítulo se aborda el método de preparación de las muestras, se describe el arreglo experimental utilizado para la preparación de las mismas y se presenta la descripción de los equipos utilizados en la caracterización de las muestras.

3.1. Limpieza del sustrato

Las películas de FTO fueron depositadas sobre sustratos de vidrio cortados a un tamaño de 25.4 x 25.4 mm y 1 mm de espesor. Para evitar la contaminación de las películas por impurezas del vidrio se realizó una limpieza previa de los mismos utilizando el proceso descrito a continuación: Primero los sustratos se limpiarán con jabón líquido (para remover grasas) y con agua destilada. Luego los sustratos se sumergirán en acetona y finalmente en alcohol isopropílico para remover cualquier otro contaminante. Después de las inmersiones los sustratos se secaron con papel lente [44].

En la preparación de óxidos conductores transparentes el sustrato no es simplemente un soporte para la película, sino que juega un papel activo en las propiedades optoelectrónicas de la película delgada.

3.2. Equipo de Rocío Pirolítico utilizado en la deposición

El equipo utilizado para la deposición de las películas delgadas se muestra en la Fig. 3.1. Este equipo fue construido en el laboratorio Pierre Marie Curie tomando como modelo el presentado por Elangovan [17].

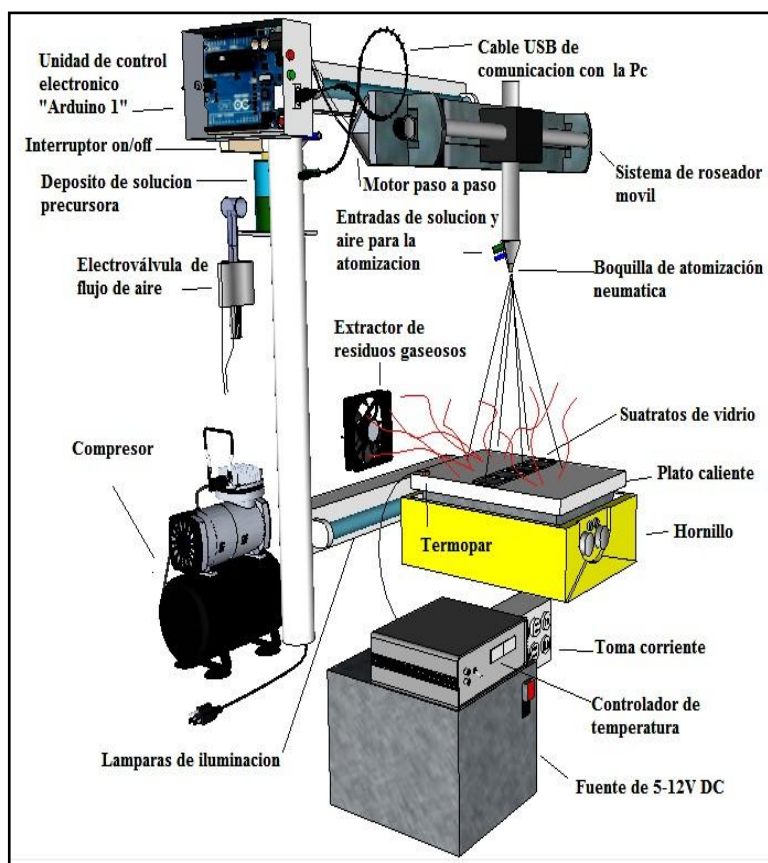


Figura 3.1 Sistema automatizado de rocío pirolítico utilizado en la preparación de las películas

Las condiciones de operación del equipo de rocío pirolítico para la deposición de las películas se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Condiciones de operación del equipo de rocío pirolítico

PARÁMETROS	VALOR ÓPTIMO
Presión de atomización	200 Kpa
Altura de la boquilla al sustrato	30 cm
Temperatura del plato caliente	500°C
Velocidad de barrido	7.5 cm/s
Flujo de solución	10.96mL/min
Angulo de atomización con respecto a los sustratos	90°
Voltaje de operación	110V AC.

3.3. Síntesis y deposición de las películas de FTO

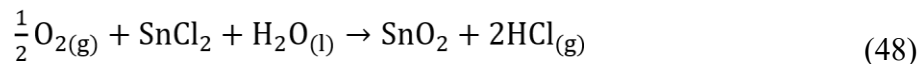
El óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se sintetizó utilizando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como solución precursora dopada con NH_4F en una proporción de 10% en peso.

Se pesaron 22,55 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se mezclaron con 50 ml de H_2O destilada y se le agregaron 5 ml de HCl concentrado. La solución resultante se agitó magnéticamente por una hora y se aforó añadiendo agua destilada hasta alcanzar una concentración de 1M [70].

Para la deposición se utilizó el método de rocío pirolítico. La temperatura de sinterización de las películas fue de 500°C por un tiempo de 10 minutos en un plato caliente. Esta temperatura se controló mediante un controlador de temperatura PID CAL 3300 con un termopar tipo k. La distancia de la boquilla al sustrato fue de 30 cm.

El sistema se optimizó a 200 kN/m² de presión con un compresor de aire y el flujo de solución fue de aproximadamente 10.96 mL/min. García y Martínez (2010) nos muestran

una propuesta para la formación del SnO₂ a partir del SnCl₂ donde se propone la siguiente reacción endotérmica [16].



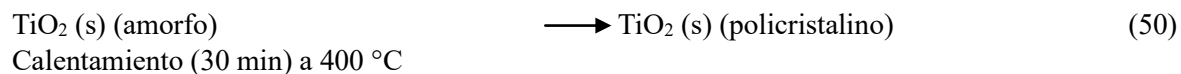
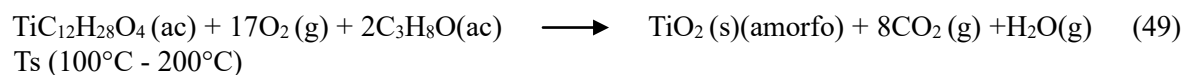
Donde el número de oxidación del Sn cambia de 2⁺ a 4⁺ por la presencia de oxígeno del ambiente que entra en la reacción como agente oxidante.

Se depositaron 100 rociados de solución precursora en cada una de las muestras para obtener un espesor de FTO entre 470 nm y 520 nm.

3.4. Síntesis y deposición de las películas de TiO₂ compacto

Para la preparación de las películas de TiO₂ compacto se utilizó el alcóxido Isopropóxido de Titanio (TiC₁₂H₂₈O₄, Sigma-Aldrich 98%) para la solución precursora. Se adicionaron 120 µL del Isopropóxido de Titanio en 200 mL de isopropanol (C₃H₈O) de Mallinckrodt Chemicals. Esta solución se agitó magnéticamente a 50°C por 15 minutos [71].

Las reacciones implicadas en la formación del TiO₂ son las siguientes:



La deposición de la capa de TiO_2 se realizó sobre las películas de FTO preparadas anteriormente. La técnica de deposición también fue rocío pirolítico utilizando el mismo sistema y condiciones que se utilizan en la deposición del FTO excepto que la temperatura de deposición fue de 250°C y la temperatura de sinterización fue de 450°C por un tiempo de 2 horas en un horno - mufla. Se depositaron diferentes espesores de película de TiO_2 en la multicapa que estuvieron entre 800 y 1500 nm.

3.5. Caracterización de las películas

3.5.1. Caracterización morfológica

Las películas fueron caracterizadas morfológicamente utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo ZEISS EVO 40 VP (Fig. 3.2), las imágenes se obtuvieron utilizando un potencial de aceleración de 25 kV y detectores de electrones secundarios y en algunos casos electrones retrodispersos.



Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido, marca ZEISS EVO 40 VP

Se realizó un recubrimiento con una aleación de oro-paladio mediante un cobertor iónico modelo HUMMER VI-A SPUTTERING SYSTEM como se muestra en la Fig. 3.3.

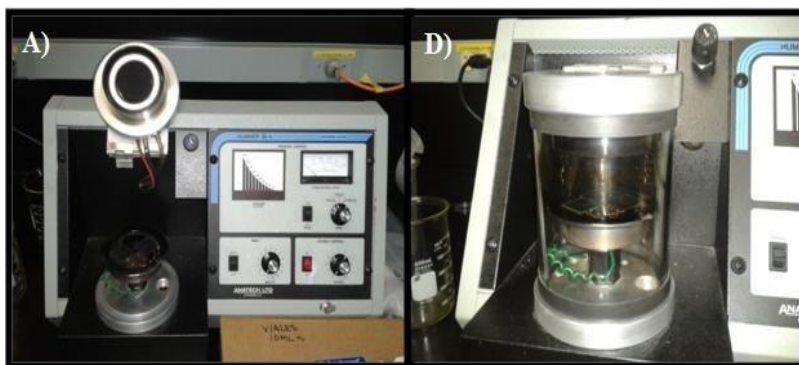


Figura 3.3 a) Sistema HUMMER VI-A SPUTTERING SYSTEM. b) Disposición de las películas delgadas para el recubrimiento de oro-paladio.

3.5.2. Caracterización estructural

Con el fin de conocer la cristalización obtenida de las películas después de la síntesis, las películas se caracterizaron estructuralmente a través de datos obtenidos de los espectros de difracción de rayos x. El equipo utilizado fue el Rigaku Ultima III. El material de referencia utilizado fue una muestra de hexaboruro de lantano (LaB_6) la cual posee un tamaño de cristal mayor a 2000 Å. La medición se realizó en la configuración en 2θ de 10° a 100° , con incrementos de barrido en 2θ de 0.05° (Fig. 3.4) con radiación monocromática y una fuente de radiación $CuK\alpha_1$ de 1.54056 Å usando la configuración geométrica Bragg-Brentano.



Figura 3.4 Equipo de Difracción Rigaku Ultima III

3.5.3. Caracterización óptica

Para establecer los niveles de transparencia en la región UV-visible las películas fueron caracterizadas ópticamente utilizando un espectrofotómetro ultravioleta-visible modelo SPECTRONIC GENESIS 5 (Fig. 3.5) con rango fotométrico de 200 a 1100 nm. Estos resultados permitieron determinar también el espesor de las películas obtenidas.

Los espectros obtenidos fueron ajustados utilizando el Programa ReFfit [72] lo que permitió, por medio del Modelo de Drude – Lorentz, determinar la función dieléctrica y otras propiedades ópticas como la reflectancia, la movilidad, la resistividad entre otras.



Figura 3.5 Espectrofotómetro UV- Visible SPECTRONIC GENESIS 5

3.5.4. Caracterización eléctrica del FTO

Las propiedades eléctricas fueron evaluadas utilizando el método de cuatro puntas de Van der Pauw que mide corriente y voltaje utilizando una fuente de poder continua y multímetros digitales lo que permitirá determinar la resistencia laminar. Con este valor de resistencia laminar y el espesor se puede calcular la resistividad de la película.

3.5.5. Ensamblaje de las celdas solares y las medidas fotovoltaicas

Las celdas solares fueron ensambladas utilizando como fotoelectrodo la heteroestructura TiO_2/FTO sobre la cual se colocó una capa porosa de TiO_2 comercial (DSL18NR-T) de aproximadamente $4\ \mu\text{m}$ utilizando la técnica Dr. Blade [73]. Esta capa porosa se sensibilizó utilizando el tinte comercial cis-bis(isotiocianato) – bis (2,2'bipiridil 4,4'dicarboxilato) rutenio (II) bis tetrabutylamonio, también llamado N179, en acetonitrilo con un tiempo de exposición de 12 horas en oscuridad. Se utilizó como contraelectrodo otro sustrato de vidrio cubierto con una película delgada de FTO platinizada. El electrolito

que se utilizó fue el par redox I^-/I_3^- . Se ensamblaron las celdas utilizando una prensa metálica y un filtro de 0.12 cm como se muestra en la Fig. 3.6.



Figura 3.6 Prototipo de celda ensamblada con la heteroestructura TiO_2/FTO

Las medidas fotovoltáicas se realizaron usando una fuente de Corriente/ Voltaje Modelo 2400 de Keithley Instruments, Inc. bajo iluminación con una luz simulada AM 1.5 y 100 mW cm^{-2} utilizando un simulador solar Newport Modelo 9600 Corp. (Irvine, CA). El fotoelectrodo sería el negativo y el FTO platinizado sería como positivo resultando en corriente anódica negativa y la corriente catódica positiva. Se introdujo un filtro de 340 nm en el camino de la luz para eliminar radiación UV. La intensidad de la luz se controló mediante el uso de un potenciómetro óptico Newport Modelo 1916-C. Las mediciones de eficiencia (IPCE) se realizaron a $\sim 2.5 \text{ mW cm}^{-2}$ bajo condiciones de iluminación monocromática con una configuración compuesta de una lámpara de 150 W de Xe con un monocromador Cornerstone 260 (Newport Corp., Irvine, CA). El equipo utilizado para realizar las medidas electroquímicas de las celdas se muestra en la Fig. 3.7.

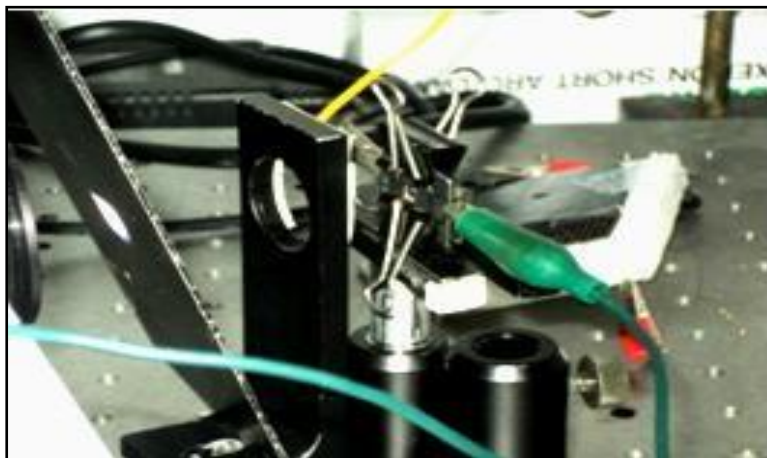


Figura 3.7 Equipo que se utilizó para realizar las medidas electroquímicas de las celdas

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente estudio la película de FTO se refiere a SnO_2 : F y las heteroestructuras se clasificaron de acuerdo con el espesor de la capa compacta de TiO_2 , desde la de menor espesor hasta la de mayor espesor como TiFTO1, TiFTO2 y TiFTO3, como se identificarán en adelante. Estos espesores fueron determinados mediante las propiedades ópticas.

4.1. Análisis Morfológico de la superficie

Para el análisis morfológico sólo se consideraron la muestra de FTO y las heteroestructuras TiFTO1 y TiFTO3. En la Fig. 4.1 se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido para el FTO, para un aumento de 25.00 KX, se puede observar una superficie compacta, con buena adherencia al sustrato, con granos homogéneos y bien definidos en la película. Se encontró una distribución de tamaño de grano entre 45 y 300 nm, con un valor promedio de 160 nm utilizando el programa ImageJ [74].

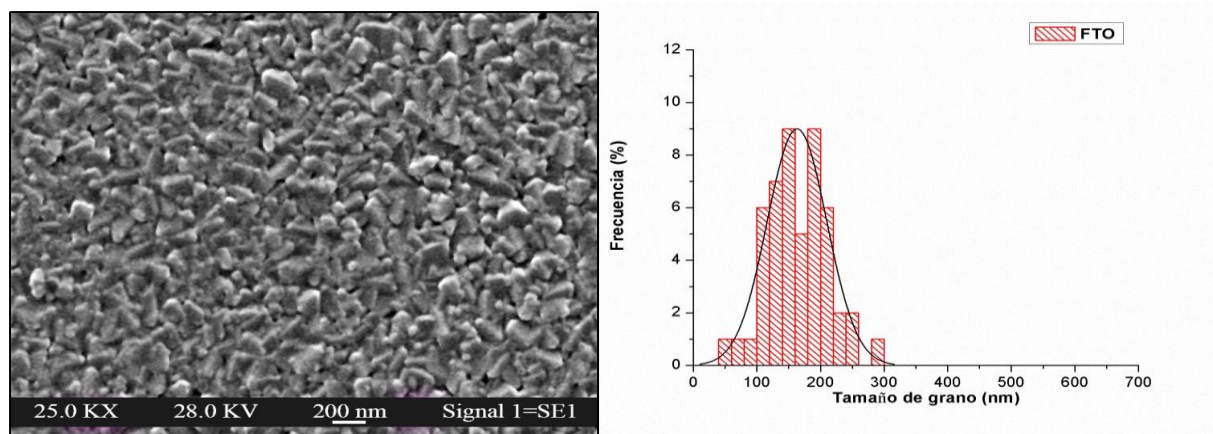


Figura 4.1 Imagen de SEM obtenida para la superficie de la película de FTO

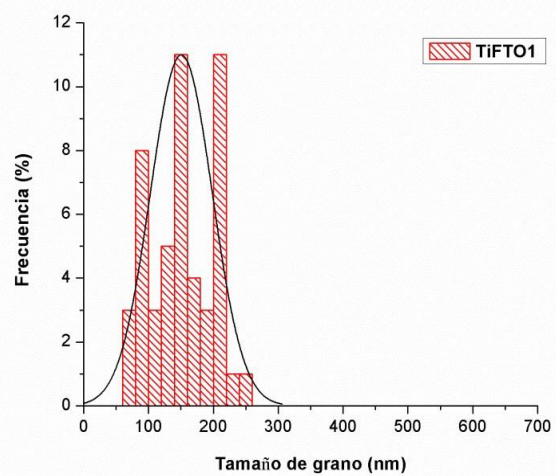
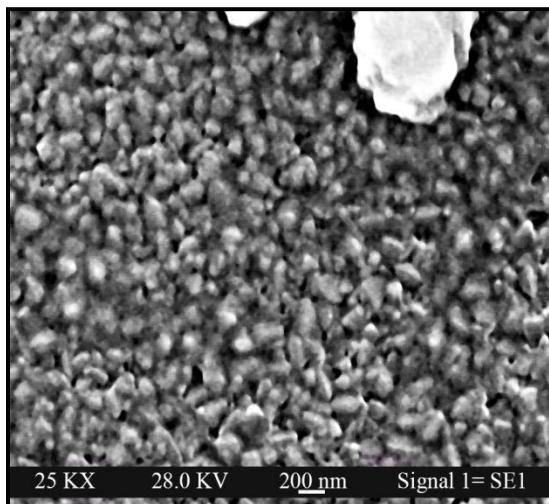


Figura 4.2 Imagen de SEM obtenida para la película de TiFTO1

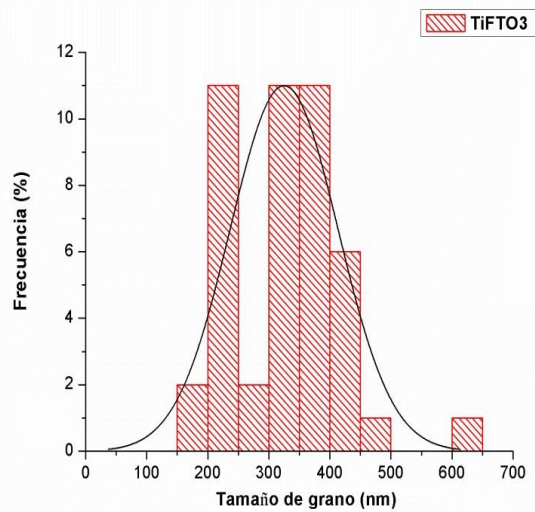
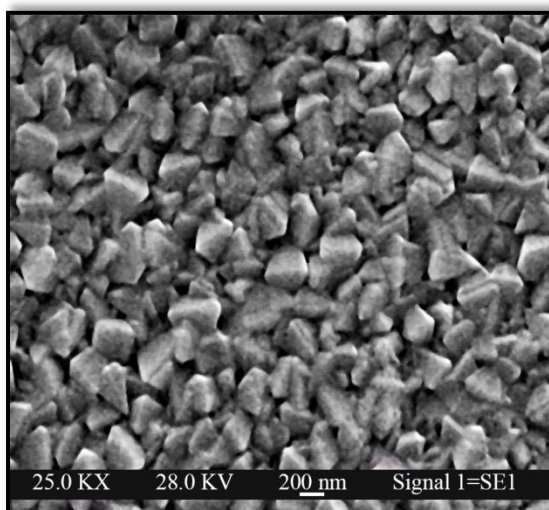


Figura 4.3 Imagen de SEM obtenida para la película de TiFTO3

En las Fig. 4.2 y 4.3 se muestran las imágenes de microscopía electrónica para las muestras TiFTO1 y TiFTO3 respectivamente. Se observa en estas muestras, al igual que en la muestra de FTO, una superficie compacta, con buena adherencia al sustrato, con granos homogéneos y bien definidos, facetados, de mayor tamaño en TiFTO3 que puede deberse al aumento del espesor de la capa compacta de TiO_2 en la heteroestructura, ya que el tiempo de deposición en el plato caliente es mucho mayor, lo que favorece la cristalización del material obteniendo así granos de mayor tamaño.

Se encontró una distribución de tamaño de grano para TiFTO1 entre 61 y 263 nm, con un valor promedio de 150 nm y para TiFTO3 fue entre 150 y 650 nm con un valor promedio de 325 nm. La presencia de granos facetados nos puede indicar que la forma externa de los macrocristales es una combinación de prismas (facetas laterales del cristal) y pirámides (facetas extremo del cristal).

4.2. Análisis estructural utilizando Refinamiento Rietveld

La Fig. 4.4 presenta los difractogramas obtenidos de los refinamientos de las muestras de FTO y de las heteroestructuras con diferentes espesores de óxido de titanio sobre sustratos de vidrio, utilizando el software de uso libre FullProf en donde los círculos de color negro representan los datos obtenidos experimentalmente, las líneas de color rojo es el resultado teórico del modelo propuesto y en color azul se representa la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. Las posiciones de Bragg para el SnO_2 se presentan encuentran en color olivo.

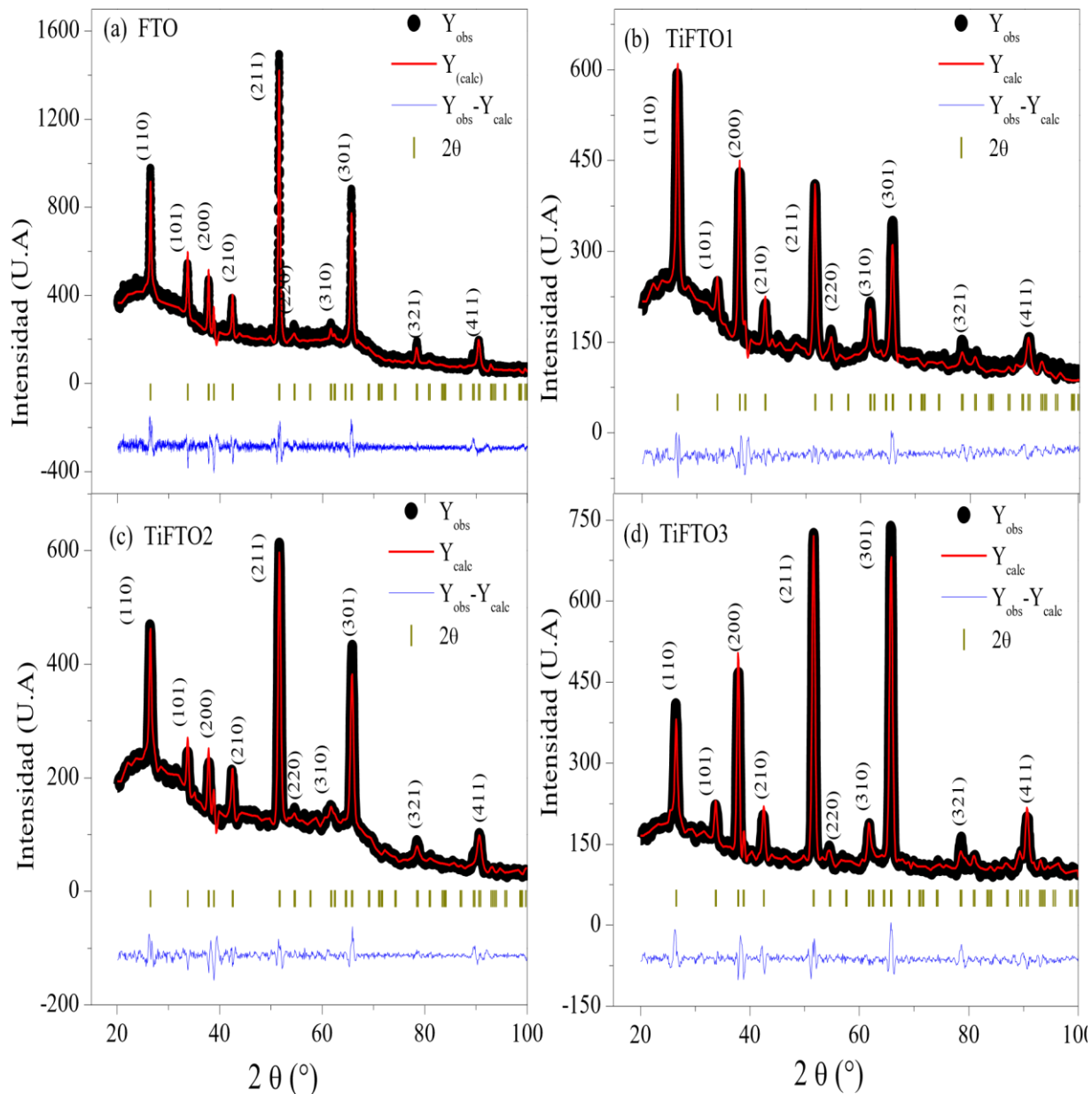


Figura 4.4. Espectro XRD de las diferentes películas: (a) FTO, (b) TiFTO1, (c) TiFTO2 y (d) TiFTO3. Las barras representan las posiciones de Bragg para el SnO_2 en polvo referida por la tarjeta no 1000062.cif de la base de datos COD.

Al utilizar el refinamiento Rietveld se emplean algunos criterios para estimar la validez de un ajuste como los factores R (*R-factors*) son: el factor de perfil (R_p), factor de

perfil ponderado (R_{wp}), factor de perfil ponderado esperado (R_{exp}). De igual forma el factor (S) conocido como indicador de bondad de ajuste definen la calidad del refinamiento obtenido. Los valores se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Lista de los factores de confiabilidad (R_p, R_{exp}, R_{wp}, S) y los parámetros de red obtenidos mediante la aplicación del refinamiento de Rietveld a los espectros XRD de las películas delgadas de FTO. El indicador de ajuste de bondad (S) viene dado por ($S=R_{wp}/R_{exp}$)

Muestras	Parámetros de red (Å)		Volumen	Factores R (%)			
	a = b	c	(Å) ³	R_p	R_{exp}	R_{wp}	S
FTO	4.7559±0.00009	3.20023±0.00016	73.388±0.004	5.94	6.73	7.81	1.16
TiFTO1	4.7487±0.00042	3.19465±0.00109	72.028±0.026	4.19	5.48	7.51	1.37
TiFTO2	4.7483±0.00049	3.19384±0.00091	72.023±0.023	3.99	5.90	8.48	1.44
TiFTO3	4.7479±0.00028	3.19382±0.00062	72.000±0.015	4.74	4.74	7.19	1.52

Los parámetros instrumentales obtenidos en el refinamiento son: $U = 0.008796$,
 $V = -0.013233$, $W = 0.006255$, $Z = 0.02200$, $SL = 0.045190$, $DL = 0.027910$,
 $Asym1 = 0.124540$, $Asym2 = 0.020510$, $Asym3 = 0.080170$, $Asym4 = 0.030990$.
De este modo, la función instrumental obtenida para el equipo Rigaku Última III para calcular el ancho a la altura media fue:

$$H_k = (0.008796 \tan^2 \theta - 0.013233 \tan \theta + 0.006255)^{1/2} \quad (51)$$

En la Fig. 4.5, se presenta la gráfica instrumental obtenida para el equipo DRX utilizado en función de 2θ .

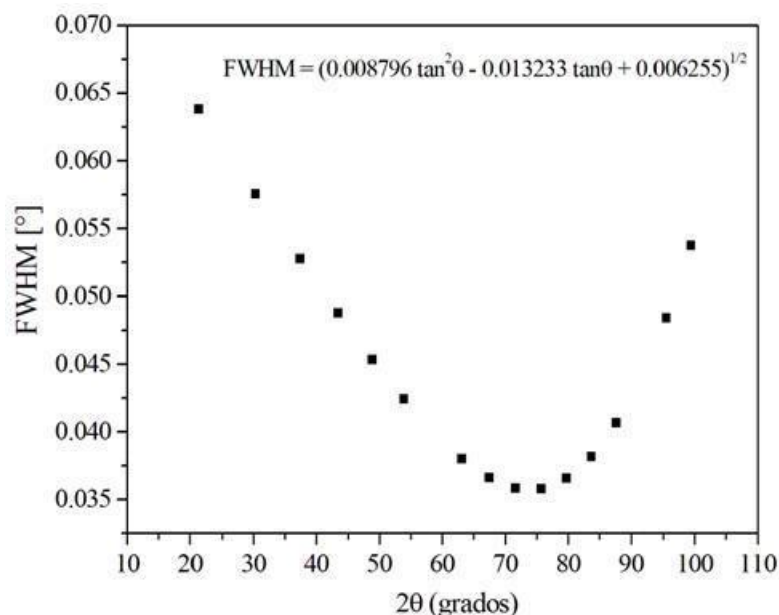


Figura 4.5 Gráfica de la función instrumental del equipo Rigaku Ultima III según Caglioti.

Se puede observar que las películas de FTO exhibieron patrones de difracción correspondientes a los picos de (110), (101), (200), (211), (120) y (301), (321), (411), de la estructura de SnO₂ del tipo rutilo de naturaleza policristalina también conocida como casiterita. Comparando los picos encontrados en las películas TiFTO1, TiFTO2 y TiFTO3 con los patrones de referencia de las estructuras rutilo y anatasa para el TiO₂ de acuerdo con la base de datos JCPDS01-073-2224, hemos encontrado pocas coincidencias, sin embargo, los picos también coinciden con los que presenta la casiterita, por lo tanto, es difícil saber si el TiO₂ ha cristalizado en alguna de las estructuras. Se puede decir que no corresponde con la estructura tipo anatasa, ya que no está presente el pico (101) que es el de mayor intensidad que se encuentra a los 26.5 (2θ), de modo que esta fase no está presente en las muestras. Las otras posibilidades son: que su cristalización siga el mismo patrón de la estructura del FTO o que el TiO₂ se encuentre en fase amorfa en la heteroestructura.

Si el TiO_2 cristaliza siguiendo la estructura del FTO como molde, ya que son isomorfas y tenderían a cristalizar en una estructura similar, tal como se ha reportado en la literatura [75], los resultados sugieren una tendencia a la disminución de los parámetros de red y del volumen de la celda al ir aumentando el espesor de la capa compacta de TiO_2 , tal como se muestra en la Tabla 4.1. Sin embargo, al comparar estos parámetros de red frente a los reportados en la literatura [33] para el TiO_2 se encuentra un aumento en los mismos, producto probablemente de un estiramiento de la red cristalina, debido a la influencia del sustrato (FTO) que tiene mayores dimensiones en sus parámetros de red que la capa intrínseca de TiO_2 , sometiéndola así a tensión.

Es de esperar, que este efecto disminuya con el aumento en el espesor del TiO_2 , ya que las tensiones van disminuyendo al alejarse de la interfaz lo que corresponde a un proceso de relajación en el sistema [76], pero al observar los patrones de difracción no se encontraron los picos (101) y (002) característicos de la fase de rutilo del TiO_2 reportados en la literatura como los que presenta Mendoza [77] para esta heteroestructura. Por otro lado, los resultados observados para la microtensión residual aumentan con el espesor TiO_2 , como se observa en la Tabla 4.2, contrario a lo esperado si existiera este en la fase rutilo. Por lo tanto, todo parece indicar que la capa compacta de TiO_2 se encuentra en fase amorfa a pesar de que los granos en la muestra TiFTO3 son facetados con planos bien definidos similares a los de un cristal.

El análisis microestructural, a fin de estimar el tamaño aparente de los cristalitos

$\langle D_{\text{Cristalito}} \rangle$ y la microtensión residual $\langle \varepsilon_{\text{residual}} \rangle$ se realizó utilizando los valores del

ancho a la altura media (FWHM) de los picos de difracción obtenidos del ajuste hecho en el proceso de refinamiento encontrándose valores que van desde los 18.7 ± 0.01 nm hasta los 42.0 ± 0.03 como se muestra en la Tabla 4.2.

El aumento del tamaño del cristal para el FTO se ve favorecido al aumentar el espesor de la capa compacta amorfa de TiO_2 . Este aumento puede deberse a que al hacer la capa de TiO_2 de mayor espesor, la muestra permanece más tiempo en el proceso de deposición a 250°C .

Tabla 4.2 Tamaño de los cristalitos $\langle D_{\text{Cristalito}} \rangle$ y el microtension residual $\langle \epsilon_{\text{residual}} \rangle$ para las distintas muestras.

<i>Muestras</i>	<i>Tamaño del Cristalito D (nm)</i>	<i>Microtensión residual (%)</i>
<i>FTO</i>	18.7 ± 0.01	32.3 ± 0.01
<i>TiFTO1</i>	22.2 ± 0.01	17.0 ± 0.01
<i>TiFTO2</i>	25.2 ± 0.02	20.2 ± 0.01
<i>TiFTO3</i>	41.9 ± 0.03	35.5 ± 0.02

En cuanto a la microtensión residual (ϵ), Yang et al. [78] reportó su formación en recubrimientos y películas como resultado de variaciones térmicas experimentadas por el sustrato y la muestra durante el proceso de rocío pirolítico.

Materiales con diferentes coeficientes de expansión, presentarán una velocidad de respuesta diferente en los parámetros micromecánicos con las variaciones de temperatura [79]. Así, esta diferencia puede causar estrés entre la interface vidrio-película, generando una tensión residual en la estructura cristalina de la muestra de FTO.

Al evaluar la microtensión residual de las heteroestructuras se observó un aumento en los valores obtenidos que van desde los $17.0 \pm 0.01 \%$ a $35.4 \pm 0.02 \%$. Como el TiO_2 se encuentra soportado sobre el sustrato de FTO, al ir aumentando el espesor de la capa compacta de TiO_2 ésta genera mayor estrés sobre la estructura del FTO aumentando así, su microtensión residual.

Por otro lado, los coeficientes de textura (TC_{hkl}), para los diferentes planos de las películas usando la ecuación 26. Se puede observar en la Fig. 4.6 la presencia de múltiples direcciones preferenciales de crecimiento, esto es direcciones texturizadas ($T_c > 1$) en la estructura del FTO. Para el FTO se observan los planos (211) y (110) en su orden quienes presentan orientaciones preferenciales con valores de $\text{TC} > 1$ [80], [81]. Para la muestra TiFTO1 los planos más notables con valores de $\text{TC} > 1$ fueron en su orden (110), (211), (200) y el (301); para la muestra TiFTO2 fueron en su orden (211), (301) y (110) y para la muestra TiFTO3 fueron en su orden (211), (301), (200) y (110), en las que se ve favorecida la aparición de orientaciones preferenciales diferentes a las encontradas para la muestra de FTO como lo son las orientaciones (301) y (200) [82]. Se encontró también que el valor del coeficiente de textura de la dirección (301) se tiende a favorecer al aumentar el espesor del TiO_2 en la heteroestructura, lo que indicaría un efecto sobre las características estructurales del FTO.

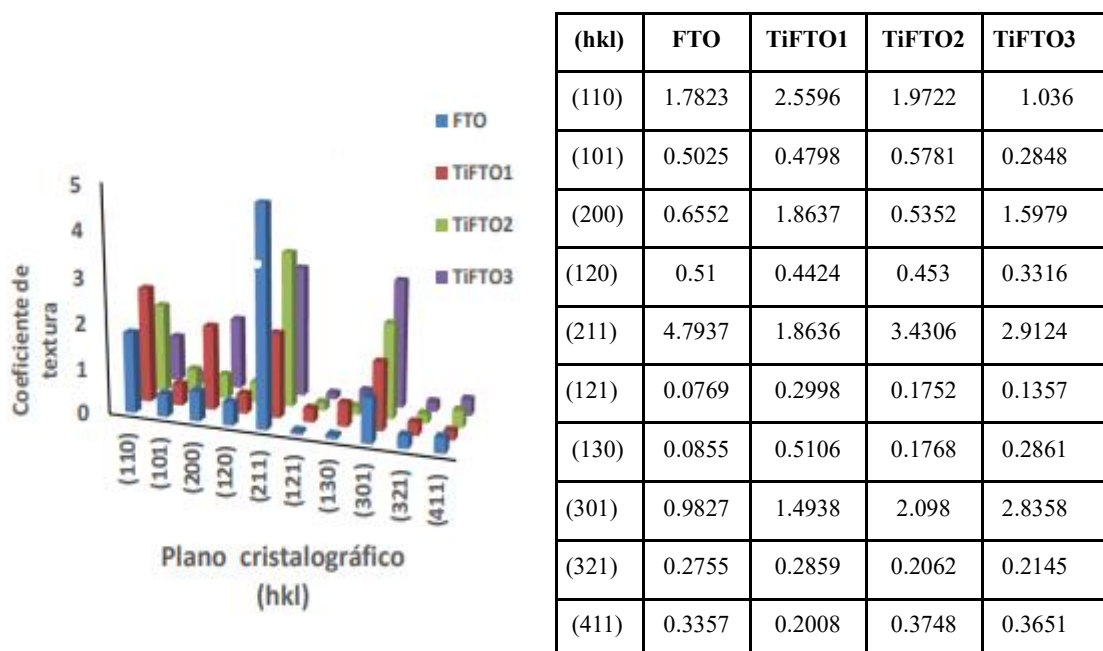


Figura 4.6 Coeficiente textura en función de los hkl para cada muestra

4.3. Caracterización óptica y eléctrica

La Fig. 4.7 muestra los espectros de transmitancia de las películas de FTO, TiFTO1, TiFTO2 y TiFTO3 en la región ultravioleta- visible. Los espectros muestran patrones de interferencia bien desarrollados lo que sugiere que las películas tienen una superficie lisa con interfaces bien definidas (aire, sustrato de vidrio y sustrato FTO) y pocas pérdidas por dispersión. Además, esto indica que las películas son morfológicamente homogéneas, lo que está de acuerdo con las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas para las muestras.

También todas las muestras exhiben bordes de absorción agudos entre 290 y 350 nm, lo que indica la calidad de los cristalitos. Sin embargo, el borde de absorción de la película de TiFTO3 parece cambiar apreciablemente en comparación con las muestras de FTO, TiFTO1 y TiFTO2 lo que puede deberse al aumento en el espesor de la misma.

Este corrimiento del borde de absorción puede ser producto posiblemente a un desplazamiento en la energía del ancho de banda prohibido. El corrimiento al azul, aunado al ensanchamiento del E_g , se denomina efecto Burstein- Moss [83]. Cuando una película mejora en la calidad cristalina, en este caso por efecto de la temperatura, el corrimiento al azul (o ensanchamiento de la banda prohibida) se produce por el llenado de los electrones cercanos al fondo de la banda de valencia (E_v) que se pasan a la parte superior de la banda de conducción (E_c). El incremento en el ancho de banda prohibido por los electrones extras en (E_c), promueve un incremento en la concentración de los portadores N . De manera contraria, un corrimiento al rojo (y un estrechamiento en la banda prohibida) con la temperatura, puede ir acompañado de una disminución en el ordenamiento estructural y una reducción en la concentración de los portadores N .

Las curvas obtenidas también presentan oscilaciones, las cuales son indicadores de la buena calidad de las películas en cuanto a la homogeneidad en su espesor. Cuando el espesor de película es uniforme, los efectos de interferencia dan lugar a las oscilaciones. Los factores que pueden influir en la no aparición de oscilaciones serían un espesor no uniforme y una alta rugosidad superficial. [83]

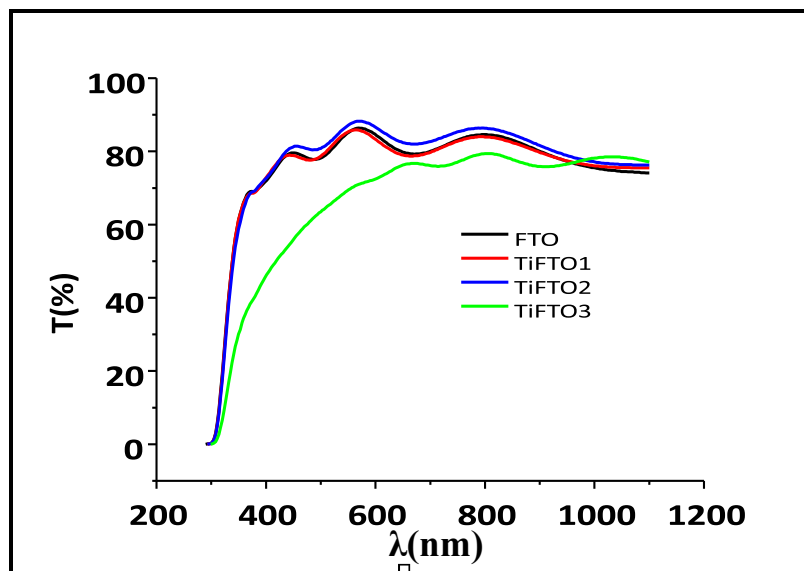


Figura 4.7 Espectro de Transmitancia para la película delgada de FTO y para la heteroestructura TiO_2/FTO sobre sustratos de vidrio.

Se encontró que la transmitancia promedio en la región visible era de 81.2% para el FTO, 80.9% para TiFTO1, 83.3% para TiFTO2 y 69.3% para TiFTO3. Los resultados pueden explicarse debido al aumento en el espesor de la capa compacta de TiO_2 . Sin embargo, la diferencia en el valor de transmitancia promedio en la muestra de TiFTO2 en comparación con el de FTO no se conoce bien. Por otro lado, los resultados indican que la capa compacta de TiO_2 presenta una transparencia muy alta en la región visible.

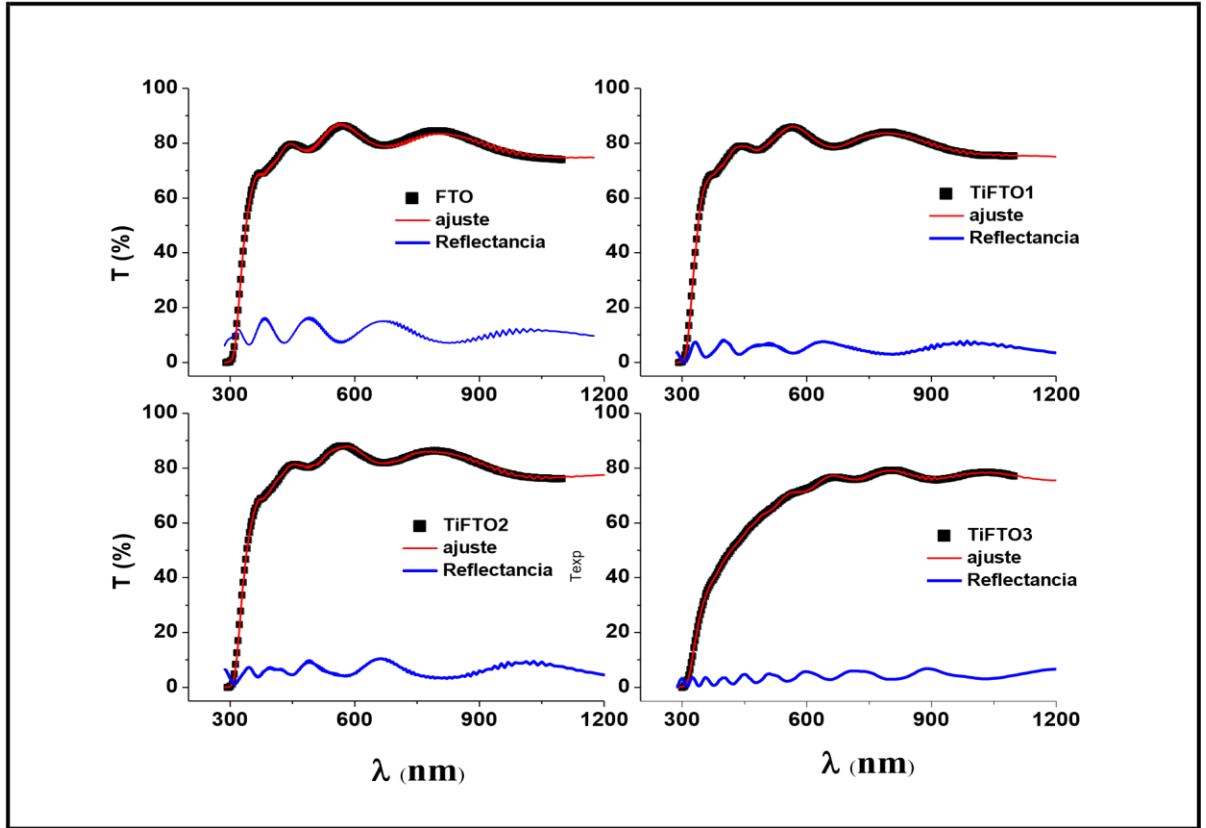


Figura 4.8 Ajuste de los espectro de Transmitancia para la película delgada de FTO y para la heteroestructura TiO_2/FTO utilizando el Modelo Drude-Lorentz.

Todos los espectros fueron ajustados utilizando la teoría de dispersión clásica de multicapas: para el caso de la capa FTO se usó el Modelo de Drude-Lorentz (D-L) que se indica en la ecuación 5 y para la capa de TiO_2 el ajuste se realizó utilizando el modelo de Lorentz. Los resultados encontrados se muestran en la Fig. 4.8, así como también el espectro de reflectancia teórica obtenido usando los parámetros de ajuste, los cuales concuerdan con los espectros experimentales presentados en la literatura [84].

Tabla 4.3 Parámetros de ajuste para la película de FTO usando el modelo Drude-Lorentz. (Incluye d y E_g)

Muestras	ϵ_∞	ω_p (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	k	ω_{0k} (cm ⁻¹)	ω_{pk} (cm ⁻¹)	γ_k (cm ⁻¹)	d (nm)	E_g (eV)
FTO	3.32	6866.6	1164.4	1	29123	2070.5	3973.7		
				2	23986	1484.6	3560.8	473	4.097
				3	33048	4647.2	2763.0		
TiFTO1	2.57	5648.6	2312.6	1	32191	3155.6	3193.2		
				2	27472	2757.5	6478.9	461	4.110
				3	33151	3273.6	1547.3		
TiFTO2	2.74	4918.1	2446.9	1	30020	2857.7	6316.8		
				2	25678	1469.4	3177.0	489	4.114
				3	33185	5531.5	3482.9		
TiFTO3	2.21	3670.8	15214	1	25594	2963.4	4277.6		
				2	23545	1851.6	3609.4	516	4.072
				3	32845	63358	3679.2		

Donde ω_p y γ son parámetros ajuste de Drude y ω_{0k} , ω_{pk} y γ_k son parámetros de ajuste de Lorentz

La dependencia de la función dieléctrica con la frecuencia y muchas otras propiedades ópticas pueden determinarse completamente para el rango de UV-Visible para cada película [85].

La medida de resistividad obtenida experimentalmente utilizando método de Van der Pauw para el FTO fue de $1.14 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$. Este valor fue considerado como una condición para el proceso de ajuste en el modelo. Se obtuvieron muy buenos resultados del ajuste de la película de FTO y del FTO en las muestras TiFTO1, TiFTO2 y TiFTO3 y los parámetros de ajuste se presentan en la Tabla 4.3. Se incluyeron los valores encontrados para el espesor (d) en nm y para el ancho de banda prohibida óptico (E_g). En estos resultados se observan cambios sutiles en los valores de E_g para las muestras lo que nos indica que éste no se ve afectado por la presencia de los distintos espesores de TiO_2 en la heteroestructura.

Tabla 4.4 Parámetros de ajuste para la película de TiO₂ en la heteroestructura usando el modelo de Lorentz. (Incluye el espesor d y el ancho de banda prohibida E_g)

Muestras	ϵ_{∞}	k	ω_{0k} (cm ⁻¹)	ω_{pk} (cm ⁻¹)	γ_k (cm ⁻¹)	d (nm)	E _g (eV)
TiFTO1	1.51	1	20650	7011.59	2904.8	805	2.79
		2	22771	463.85	2195.7		
		3	14879	663.35	2821.1		
TiFTO2	1.37	1	19432	234.72	1102.9	863	2.71
		2	21887	236.45	1688.8		
		3	14026	136.72	726.12		
TiFTO3	1.33	1	26592	1510.5	4924.7	1557	3.27
		2	21017	386.91	1813.3		
		3	19344	1229.4	8218.5		

En la Tabla 4.4 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste del TiO₂ en la heteroestructura. También, se incluyeron los valores calculados por el modelo D-L para el espesor (d) de la capa compacta de TiO₂ encontrándose un aumento que va desde los 805 a los 1557 nm. En cuanto ancho a la banda prohibida (E_g) observamos que para TiO₂ en TiFTO1 fue de 2.79 eV y para TiFTO2 fue de 2.71 eV. Sin embargo, para la muestra de mayor espesor TiFTO3, el valor de banda prohibida aumento a un valor de 3.27 eV. Además, cabe mencionar que un aumento de la banda prohibida es proporcional al aumento en el tamaño de grano asociado a una mejor cristalización [86].

Por otra parte, para la caracterización eléctrica, se analizó la parte real ϵ_1 y la parte imaginaria ϵ_2 de la función dieléctrica para la capa FTO usando el modelo de Drude - Lorentz acuerdo a la ecuación 5 como se muestra en las Fig. 4.9 y 4.10.

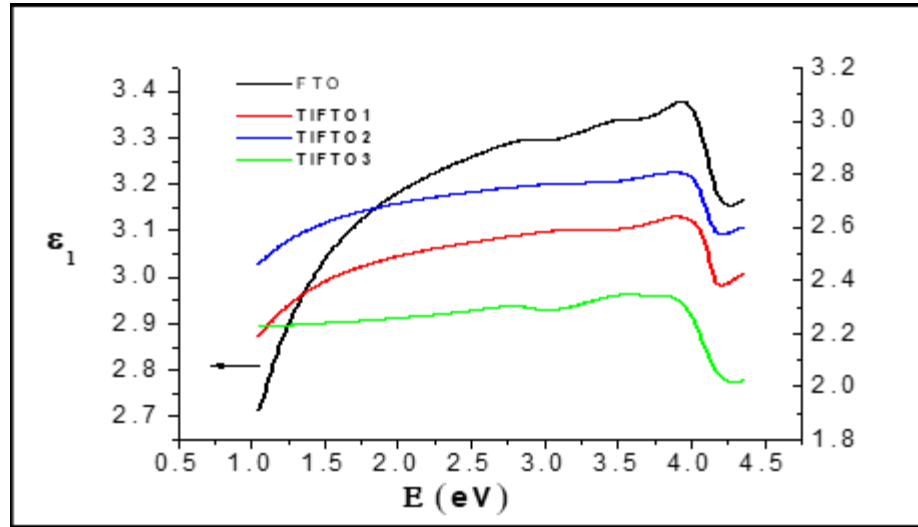


Figura 4.9 Parte real de la función dieléctrica de la película de FTO para el FTO/vidrio y para el $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$.

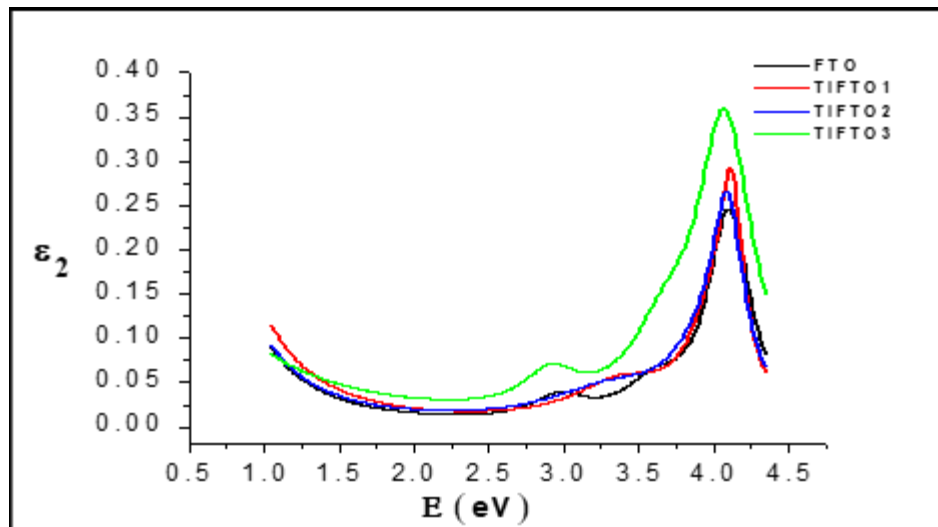


Figura 4.10 Parte imaginaria de la función dieléctrica de la película de FTO para el FTO/vidrio y para el $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$.

En estos gráficos para ϵ_1 y ϵ_2 del FTO podemos ver tres particularidades:

a) A baja energía, alrededor de 0 eV a 2.0 eV, la banda aumenta y disminuye para las partes real e imaginaria respectivamente. Esto puede deberse a transiciones intrabanda de electrones en la banda de conducción y su cercanía al nivel de Fermi, correspondientes al comportamiento metálico descrito por el modelo Drude.

b) Las otras dos bandas de menor intensidad a 3.0 eV y 3.6 eV están asociados a transiciones interbandas que están descritas por los osciladores de Lorentz. De acuerdo con estudios de fotoluminiscencia reportados [20], se puede considerar que estas dos bandas corresponden a transiciones desde el máximo de la banda de valencia (VBM) a dos diferentes niveles de defectos dentro de la banda prohibida debido a las vacancias de oxígeno en el material.

La banda observada a 3.6 eV corresponde a transiciones desde la VBM a un nivel de energía intermedio formado por la sustitución de átomos de flúor por oxígenos en la red del FTO que se ubica bajo la banda de conducción. Según El Akkad [20], en el FTO pueden existir tres tipos de vacancia de oxígeno, no estequiométricos: V_o^0 (sin carga positiva), V_o^+ (con una carga positiva) y V_o^{++} (con dos cargas positivas).

Trani et al [87] reporta que las vacancias de oxígeno son responsables de la aparición de un aparente nivel de energía plano completamente ocupado a 1 eV sobre la parte más alta de la banda de valencia y un nivel vacío resonante con la banda de conducción. De allí, que la banda a 3.0 eV puede deberse a transiciones desde VBM a un nivel de defecto V_o^+ cercano a la banda de conducción.

c) El aumento de la banda a altas energías, alrededor de 4,1 eV se relaciona con las transiciones interbandas entre la banda de valencia y la banda de conducción desocupada fuera de centro de la zona de Brillouin, llamada banda prohibida óptica.

Se observa que las bandas en 3.0 y 3.6 eV en la muestra de FTO son muy sensibles a la presencia de la capa de TiO₂. Para explicar esta sensibilidad hemos llamado a la banda en 3.0 eV, B1 y a la banda en 3.6 eV, B2. En la muestra TiFTO1, B1 se mueve a 3.4 eV mientras que B2 se mueve cerca de la transición de banda prohibida (4.1 eV, en lo sucesivo denominada B3). Se obtiene un resultado similar para la muestra TiFTO2 con B1 en 3.3 eV y B2 más cerca de B3. Sin embargo, en la muestra con mayor espesor de TiO₂, TiFTO3, los valores de B1 y B2 son cercanos a los obtenidos en la muestra de FTO, aunque se observan bandas más anchas en ϵ_2 .

Por otro lado, se encuentran cambios importantes a baja energía, debido a la contribución de electrones libres. En la muestra de FTO, el fuerte incremento en ϵ_1 , se reduce sustancialmente en las muestras TiFTO1 y TiFTO2, y desaparece prácticamente en la muestra de TiFTO3. De modo que se observa una disminución en las propiedades de TCO del FTO con el aumento en el espesor de la capa de TiO₂ en la heteroestructura.

Se realizó un análisis similar para la película de TiO₂ en la heteroestructura. En las Fig. 4.11 y 4.12 observamos los gráficos obtenidos para la parte real y la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ_1 y ϵ_2 para la capa de TiO₂, respectivamente.

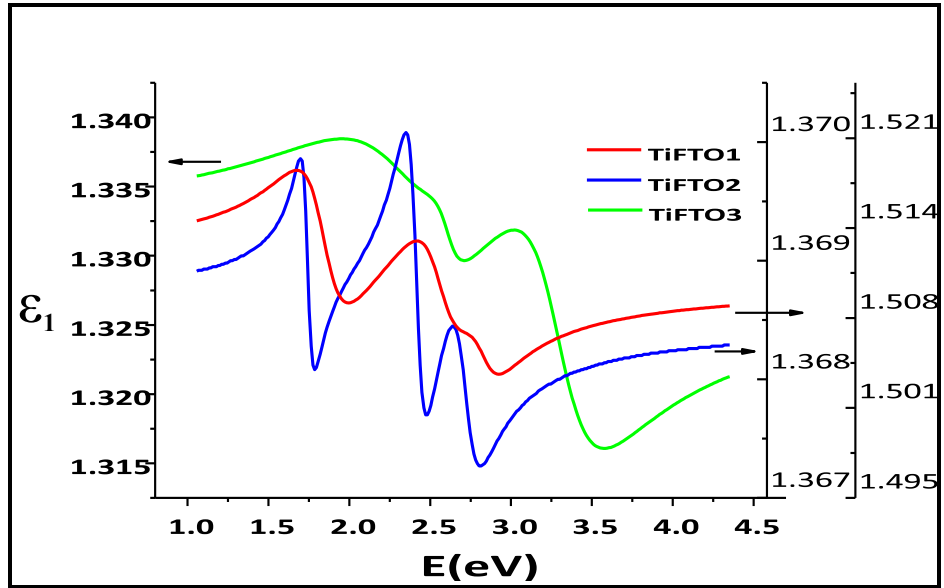


Figura 4.11 Parte real de la función dieléctrica de la película de TiO₂ para la heteroestructura TiO₂/FTO/vidrio.

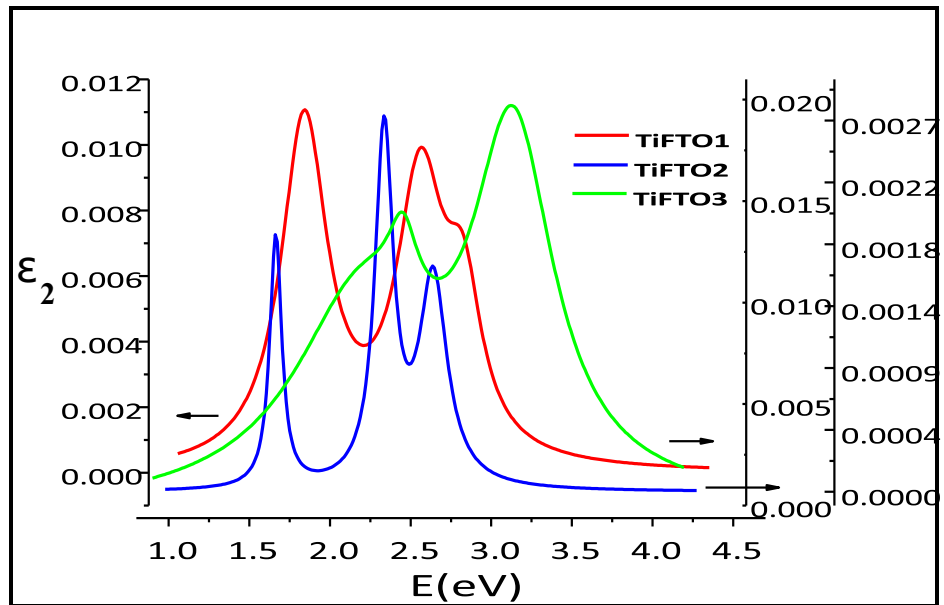


Figura 4.12 Parte imaginaria de la función dieléctrica de la película de TiO₂ para la heteroestructura TiO₂/FTO/vidrio.

Podemos observar en las gráficas para ϵ_2 , al igual que para el FTO, tres características principales. En el caso de la muestra TiFTO1 se observan dos bandas una en 1.84 y la otra en 2.57 eV, también asociadas a las transiciones entre bandas descritas por los osciladores de Lorentz. Algunas investigaciones realizadas en fotoluminiscencia atribuyen estas bandas a vacancias de oxígeno asociadas con Ti^{3+}/F y con F^+ , respectivamente [88]. Esto es debido a la pérdida de un átomo de oxígeno en la estructura de TiO_2 , el par de electrones es atrapado en la cavidad de la vacancia V_o generando un centro F [89]. Uno de los electrones en el centro F puede ser atrapado por el ion Ti^{4+} y formar un centro Ti^{3+} y el electrón restante en la vacancia forma un centro F^+ dando origen a estados trampa superficiales y profundos, respectivamente [90].

De acuerdo con esta información, podemos decir que la banda a 1.84 eV se debe a una transición desde la VBM hasta un estado trampa generado por un centro F^+ y el otro a 2.57 eV a una transición desde VBM hasta un estado trampa generado por un centro Ti^{3+} , ambos generados por vacancias de oxígeno. A altas energías, se observa una tercera banda que se encuentra alrededor de los 2.79 eV y está asociado también a las transiciones de la banda prohibida del material semiconductor.

En la muestra TiFTO2, las bandas se mueven a 1.74 eV, la siguiente a 2.41 eV y la siguiente a 2.71 eV. Mientras que en la muestra TiFTO3, se mueven a 2.37 eV, la siguiente a 2.60 eV y la última a 3.27 eV. Los resultados indican que estas bandas características son muy sensibles al espesor de TiO_2 , lo que se pueden explicar en función de un gran estrés en la interfaz TiO_2 -FTO debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el TiO_2 y los materiales FTO/vidrio, lo cual introduce una distorsión en la red

cristalina con cambios importantes en la función dieléctrica, lo que concuerda con los resultados de la deformación obtenidos de la DRX. Por lo tanto, cuando el espesor de TiO₂ aumenta sustancialmente, se reduce el efecto de tensión y las propiedades físicas de la película de TiO₂ más gruesa deben ser similares a las del material inicial. De los parámetros de ajuste del modelo de Drude-Lorentz también se pudieron obtener los valores esperados para otras propiedades eléctricas que se resumen en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Medidas de los parámetros de eléctricos como la Resistividad eléctrica (ρ), concentración de portadores (n), movilidad (μ), el camino libre medio (ℓ) y el parámetro de Burnstein-Moss (ΔE_{BM}) para el FTO en la heteroestructura TiO₂/FTO. También se incluye la banda prohibida obtenida por el modelo D-L.

Muestras	Modelo de Drude		$\rho \cdot 10^{-3}$ (Ω -cm)	$n \cdot 10^{20}$ (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ℓ (Å)	E_g^o (eV)	ΔE_{BM} (eV)
	ω_p (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)						
FTO	6866.6	1164.4	1.48	1.48	28.58	30.82	4.05	0.36
TiFTO1	5648.6	2312.6	4.34	0.99	14.39	13.62	4.10	0.28
TiFTO2	4918.1	2446.9	6.06	0.76	13.60	11.74	4.15	0.23
TiFTO3	3670.8	15214	67.7	0.42	2.19	1.55	4.09	0.16

Para la muestra de FTO, el valor de resistividad calculado con el modelo de Drude-Lorentz fue de 1.48×10^{-3} (Ω -cm) y el valor encontrado experimentalmente fue de 1.14×10^{-3} (Ω -cm). Sin embargo, a medida que aumenta el espesor de la capa compacta de TiO₂ en la heteroestructura, los valores de resistividad aumentan considerablemente hasta los $67,7 \times 10^{-3}$ (Ω -cm). Los resultados indican que las capas de TiO₂ colocadas sobre las películas delgadas de FTO disminuyen la conductividad del TCO a medida que incrementa su espesor lo que puede estar relacionado al grado de desorden en la estructura del TiO₂ que favorecen los procesos de recombinación.

Se obtuvo una concentración de portadores de carga de $1.48 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y una movilidad de $28.58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para el FTO, similares a los valores reportados en la literatura para películas que tienen buenas propiedades eléctricas [17].

En la heteroestructura TiO_2/FTO , los resultados para el FTO indican que la concentración de los portadores de carga y la movilidad disminuye con el espesor de la capa compacta de TiO_2 hasta $0.42 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $2.19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ respectivamente. Este comportamiento posiblemente se deba a dos hechos que pueden estar ocurriendo: 1. Que la exposición del FTO a un tiempo de calentamiento más prolongado durante la deposición de la capa de TiO_2 cada vez más gruesa lo que hace que el material pierda vacancias de oxígeno al reducir los electrones libres presentes en la capa FTO volviendo la película más dieléctrica [91].

La película FTO mostró un valor para el camino libre medio de $30.82 \text{ \AA}$. Para el FTO en la heteroestructura, el camino libre disminuyó con el aumento del espesor de la capa compacta de TiO_2 hasta $1.55 \text{ \AA}$. De allí que la movilidad, está limitada por la dispersión de los átomos de flúor ionizados y otros defectos estructurales en lugar de la dispersión de la frontera de grano. Como el contenido de flúor debe ser similar en todas las muestras, esto indica que los defectos estructurales en la capa de FTO aumentan con el espesor de la película de TiO_2 . Para el FTO el nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda de conducción. Su valor calculado fue de 0.36 eV para el FTO y para la heteroestructura, la energía de Fermi disminuyó hasta los 0.16 eV .

El nivel de Fermi disminuye en la capa de FTO siendo una función de los diferentes espesores de la capa compacta de TiO_2 como consecuencia en la reducción de vacancias de oxígeno que funcionan como donadores de electrones.

4.4. Caracterización fotoelectroquímica de la celda solar

Para explorar la posibilidad de utilizar la heteroestructura TiO_2/FTO como fotoelectrodo en celdas solares fotosensibilizadas, se armaron tres prototipos cuya preparación fue descrita en el capítulo 3. Las celdas fueron caracterizadas por medidas de corriente - voltaje ($I - V$) bajo iluminación de AM 1.5 y 100 mW cm^{-2} usando como fotoelectrodo N179/ TiO_2 poroso/ TiO_2 compacto/FTO.

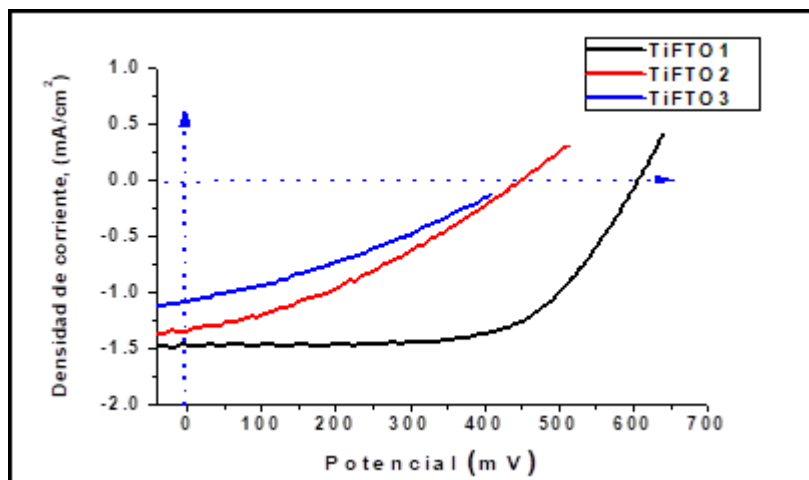


Figura 4.13 Medidas de $I - V$ características para los foto-electrodos N179/ TiO_2 poroso/ TiO_2 compacto/FTO en presencia del par redox I^-/I_3 en acetonitrilo

Tabla 4.6 Medidas de los parámetros de fotoelectroquímicos los prototipos de celdas solares con la heteroestructura TiO_2/FTO como electrodo.

Muestras	I_{SC} (mA/cm)	V_{OC} (V)	P	P_{MAX}	FF (%)	P_{IN}	η (%)
TiFTO1	12.33	0.6	7.4	4.7	0.63	100	4.7
TiFTO2	10.83	0.47	5.1	1.6	0.31	100	1.6
TiFTO3	8.58	0.37	3.2	1.3	0.40	102	1.3

La Fig. 4.13 muestra las curvas de I-V obtenidas para cada fotoelectrodo, en donde se observan fotocorrientes anódicas estables para cada uno ellos lo que permitió calcular los parámetros de rendimiento de la celda [92].

Los resultados obtenidos para la corriente de corto circuito (I_{SC}), el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), el punto de potencia máxima (P_{MAX}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (η), parámetros que definen el rendimiento de la celda, se presentan en la Tabla 4.6.

Podemos observar que para la celda con el fotoelectrodo TiFTO1 se obtuvo el mayor valor de V_{oc} con 0.6 V. Esto se puede explicar en función de los portadores de carga, cuanto menos portador se recombinen menor será la corriente inversa de saturación y se alcanzarán valores más altos para V_{oc} .

Por otro lado, celda con el fotoelectrodo TiFTO1, también obtuvo el mayor factor de llenado FF lo que se refleja en un mayor porcentaje de eficiencia con un valor de η igual a los 4.7% ya que el FF es quien determina la potencia máxima que se obtiene de una celda fotovoltaica para una radiación solar dada. Para las celdas con los fotoelectrodos TiFTO2

y TiFTO3 se encontró una disminución en los valores de η obteniéndose 1.6 y 1.3%, respectivamente.

Estos resultados pueden deberse al aumento del espesor de la capa compacta de TiO_2 que influye en el proceso de regeneración del electrolito en la celda, producto del aumento en la distancia de recorrido del electrón, lo que puede favorecer los procesos de pérdida por recombinación en el sistema, aunado a esto se encuentra el hecho que la capa compacta de TiO_2 no se encuentra cristalizada sino en fase amorfa como se mencionó anteriormente, lo que reduce el camino libre medio ya que se favorecen los procesos de recombinación producto del desorden en la estructura.

También, se evaluó la eficiencia de la celda estudiando los gráficos de IPCE de las muestras utilizadas como fotoelectrodo, lo que nos indica cuan eficientemente una luz de longitud de onda específica es convertida a corriente. En la Fig. 4.14 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las muestras obteniendo el mayor % de eficiencias de conversión del fotón incidente a corriente (IPCE%) la muestra TiFTO1 con un valor máximo cercano al 55% en comparación con las muestras TiFTO2 y TiFTO3 que obtuvieron valores de 45 y 40%, respectivamente; siendo superior la muestra TiFTO1 en aproximadamente un 10% en el rango de longitud de onda de los 400-675 nm. Sin embargo, por encima de los 670 nm no se observó diferencia entre las muestras [92]. Los resultados indican que las muestras poseen un comportamiento fotovoltaico y su respuesta corresponde a la zona ultravioleta del espectro electromagnético lo que concuerdan con los resultados reportados por Dubé [73].

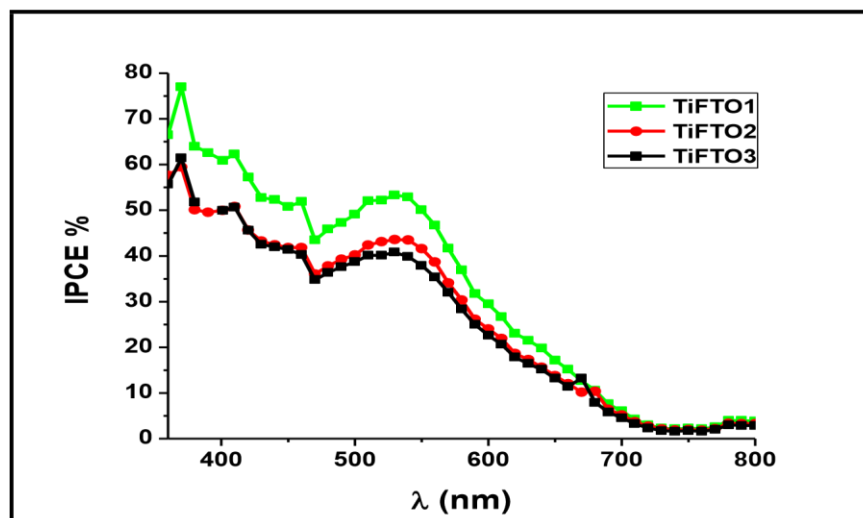


Figura 4.14 Medidas de los % de Eficiencia IPCE para los fotoelectrodos

Esto puede deberse a una mejor dispersión de la luz para la muestra TiFTO1 por tener un menor espesor de la capa compacta de TiO_2 , lo que mejora el rendimiento de conversión de la energía solar en la celda para gran parte del espectro visible.

Otra caracterización importante, fueron las medidas de impedancia electroquímica en la que se utilizó como electrodo el sistema N179/TiO_2 poroso/ TiO_2 compacto/FTO bajo condiciones de iluminación y un rango de frecuencia desde los 100 kHz hasta los 50 MHz.

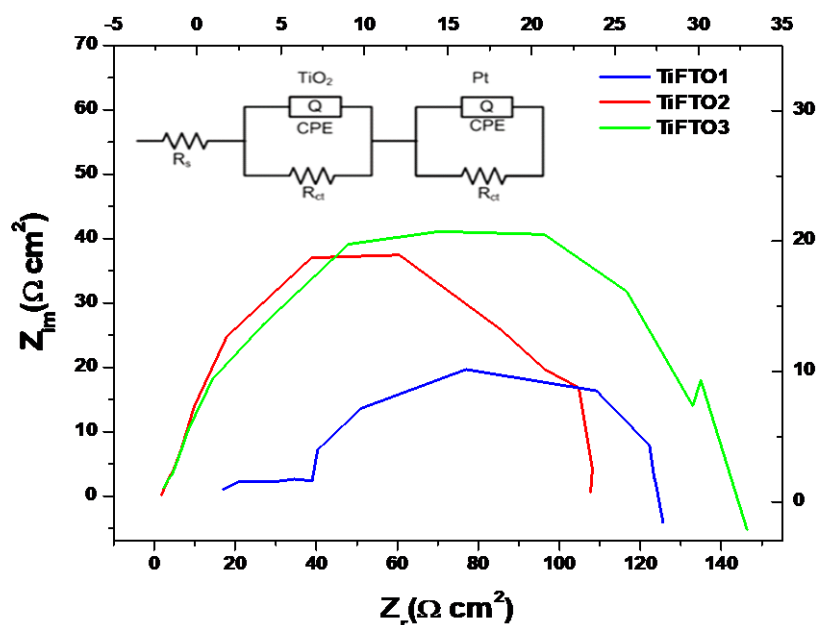


Figura 4.15 Impedancia Electroquímica (Gráficos de Nyquist) para las distintas celdas

En la Fig. 4.15 se presenta el gráfico de Nyquist de las diferentes muestras. Aquí se observan para la muestra TiFTO1 dos semicírculos: uno encontrado en la región intermedia del rango de frecuencias correspondiente a la resistencia a la transferencia de carga en el electrodo de trabajo R_{CT} y el otro encontrado en la región de altas frecuencias correspondiente a la resistencia del platino en el contra electrodo R_{Pt} como lo encontrado por Wang [93], de acuerdo con el circuito utilizado para el ajuste.

La circunferencia correspondiente al electrodo de trabajo con mayor radio fue para la muestra TiFTO3, lo que indica que la resistencia de recombinación de electrones es mayor para ese electrodo y que hay una pobre inyección de electrones al circuito. Esto puede deberse al deterioro de las propiedades eléctricas del electrodo por la presencia de la capa compacta de TiO_2 con mayor espesor. Para el electrodo TiFTO2 el radio del

semicírculo para el electrodo de trabajo se redujo lo que indica una mejora en la conducción de electrones y para TiFTO1 el radio del semicírculo para dicho electrodo disminuyó considerablemente, como se observa en la Fig. 4.15.

En la Tabla 4.7, se presentan los valores obtenidos para las resistencias de recombinación en cada celda con y sin iluminación.

Tabla 4.7 Resistencias de recombinación obtenidas por impedancia electroquímica para las distintas celdas.

Muestra	$R_{CT} \ \Omega \cdot \text{cm}^2$	
	Con iluminación	Sin iluminación
TiFTO1	29.6	9.83
TiFTO2	72.8	131
TiFTO3	124.6	211

El valor encontrado para la resistencia de recombinación (resistencia a la transferencia de carga) R_{CT} bajo condiciones iluminación fue de $29.6 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ para TiFTO1 siendo la más baja en comparación con las otras celdas. Esto se puede atribuir principalmente a las mejores propiedades de captura de luz del TiFTO1 y a una buena inyección de electrones.

Una baja resistencia de recombinación se puede traducir en una buena eficiencia, es decir, la foto-regeneración en TiFTO1 es muy eficiente porque el material demuestra el mejor comportamiento ante la exposición a la radiación. Esto coincide con los resultados obtenidos para el porcentaje de eficiencia (IPCE) de la celda.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

1. Se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de FTO y heteroestructuras de TiO_2/FTO sobre sustratos de vidrio. Estas películas presentaron una superficie compacta, con buena adherencia al sustrato, con granos homogéneos facetados y bien definidos, que aumentaban de tamaño con el espesor de la capa compacta.
2. La caracterización morfológica reveló tamaños de granos promedio para el FTO de 160 nm y para el TiO_2 valores promedio entre 150 y 325 nm y la caracterización estructural por difracción de rayos X mostró una disminución en los parámetros de red con respecto al FTO al aumentar el espesor TiO_2 en la heteroestructura. Este hecho ayudó a explicar que el TiO_2 no había cristalizado y que se encontraba amorfo de acuerdo con los resultados obtenidos. El análisis microestructural obtenido del refinamiento indicó que el tamaño de los cristalitos estimado iba desde los 18.7 ± 0.01 nm hasta los 42.0 ± 0.03 . En cuanto a la microtensión residual se concluyó que para la película de FTO el estrés generado era producto de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el vidrio-película. En las heteroestructuras se determinó que el estrés generado era producto del aumento del espesor de la capa compacta de TiO_2 ya

que esta es soportada por el FTO en la heteroestructura. En cuanto al coeficiente TC, se encontró que para el FTO los picos más notorios con $TC > 1$ fueron en su orden (211) y (110) indicando orientación preferencial para esos planos. En el caso de las heteroestructuras se encontró que para la muestra TiFTO1 los planos con valores de $TC > 1$ en su orden fueron el (110), (211), (200) y el (301); para la muestra TiFTO2 en su orden fueron (211), (301) y (110) y para la muestra TiFTO3 que en su orden fueron (211), (301), (200) y (110) lo que sugiere que la capa compacta de TiO_2 ejerce una influencia sobre las características estructurales del FTO.

3. La caracterización óptica de las películas reveló que las muestras exhibían bordes de absorción agudos a 290-350 nm. Los valores de transmitancia promedio en la región visible variaban entre el 81.2% y el 69.3% en el caso de la película con mayor espesor de TiO_2 compacto.
4. Se pudo evaluar las propiedades eléctricas a través del modelo de Drude-Lorentz lo que permitió determinar la función dieléctrica real e imaginaria y con ella los parámetros eléctricos relacionados. Se encontró que el espesor teórico de la capa compacta de TiO_2 en la heteroestructura estaba entre los 800 y los 1500 nm. La energía Fermi relativa calculada (efecto Burnstein-Moss) reveló la naturaleza degenerada de la película FTO. Mientras que el camino libre medio indicó que la movilidad del electrón estaba limitada por la dispersión de los átomos de flúor ionizados y otros defectos estructurales en

lugar de la dispersión del límite del grano. Se encontró una transición a los 4.05 eV en el espectro UV-Visible relacionada con el ancho de banda óptico asociado a la transición directa entre bandas, desde la banda de valencia a la banda de conducción no ocupada más baja, fuera del centro de la zona de Brillouin. También se obtuvieron dos transiciones ópticas en 3.0 y 3.6 eV usando el modelo de Lorentz. La evidencia indicó que las propiedades de TCO en la capa de FTO disminuían al aumentar el espesor de la capa compacta de TiO₂. Para la muestra de FTO, el valor de resistividad calculado fue de $1.48 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})$, sin embargo, a medida que aumentaba el espesor de la capa compacta de TiO₂ en la heteroestructura, los valores de resistividad aumentaron considerablemente hasta los $67,7 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})$. Los resultados indicaron que las capas de TiO₂ colocadas sobre las películas delgadas de FTO disminuían la conductividad del material. De acuerdo con los resultados las características de la función dieléctrica de la capa de TiO₂ pueden entenderse como transiciones interbandas descritas por los osciladores de Lorentz y transiciones interbandas de VBM de CBM las cuales son muy sensibles al espesor de TiO₂.

5. Se caracterizaron las celdas solares por medio de Espectroscopía de impedancia electroquímica en donde se encontró que la muestra TiFTO1 tenía la menor resistencia de corto circuito con un valor de $29.6 \Omega\text{-cm}^2$ bajo condiciones de iluminación y $9.83 \Omega\text{-cm}^2$ sin iluminación. Esto permitió el flujo de electrones de una fase a otra se diera con mayor facilidad y con menos perdida por recombinación en el proceso. En cuanto a las medidas Corriente –

Voltaje se encontró que la muestra que presentó la mejor respuesta como fotoelectrodo para ser utilizado en celdas solares fue la TiFTO1 que obtuvo los mayores valores de I_{SC} y de V_{OC} , factor de llenado obtenido fue 0,63 %. La eficiencia η para esta muestra fue la mayor con un valor de 4.7 %. Estos resultados se explicaron en función del espesor de la capa compacta de TiO_2 que para esta muestra fue de 805 nm siendo el valor más pequeño. Al aumentar el tamaño del espesor de esta capa en las muestras TiFTO2 y TiFTO3 los valores de η disminuyeron a 1.6 y 1.3% respectivamente. Por otro lado, al evaluar la muestra por la técnica IPCE se encontró, una mejora en la eficiencia de aproximadamente un 10% para la TiFTO1 en el intervalo de longitud de onda de 400-650 nm en comparación las muestras TiFTO2 y TiFTO3.

5.2. Recomendaciones

Algunas recomendaciones que se pueden considerar como aporte para posteriores investigaciones son las siguientes:

1. Utilizar espesores de la capa compacta de TiO_2 cercanos a los 805 nm para tener un intervalo más grande de información referente a la influencia del espesor de la capa compacta sobre las propiedades del FTO.
2. Utilizar atomización ultrasónica o piezoeléctrica en el sistema de deposición a fin de mejorar el rocío producido por el sistema, buscando deposiciones más uniformes.
3. Realizar mediciones de fotoluminiscencia para entender las contribuciones de las vacancias de oxígeno en las propiedades físicas.
4. Aumentar la temperatura de deposición de las muestras de TiO_2 para observar el efecto en su cristalización.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abdin, Z., Alim, M.A., Saidur, R., et al, «lSolar energy harvesting with the application of nanotechnology» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 26, p. 837 – 852, 2013.
- [2] Wang, Q., et al., «Development of Nanopatterned Fluorine-Doped Tin Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells» *ACS Appl. Mater*, pp. 1565-1572, 2012.
- [3] Liu, H., et al., «Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices» *Superlattices and Microstructure*, pp. 458-484., 2010.
- [4] Martínez, C., Gutiérrez, T., Rueda, J., «Modelo de obtención de óxidos conductores eléctricos y transportes mediante pulverización catódica,» pp. 1-2, 2000.
- [5] Dong-Joo, K. Byung-Ho, M., Don-Kyu, Lee, et al., «Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application» *Journal of Electrical Engineering and Technology*, vol. 6, nº 5, pp. 684-687, 2011.
- [6] Campos, A., «Preparación y caracterización de películas delgadas de SnO₂ por el método de Spray Pirolisis.,» Universidad de Panamá, Panamá, 2011.
- [7] Rojas, P., «Depósito de capas de TiO₂ bloqueantes para celdas Grätzel.,» Instituto Politécnico Nacional., México, 2010.
- [8] Albella, J. M., Endrino, J. L, «Capas delgadas y recubrimientos obtenidos mediante técnicas de vacío.,» *Física de la Materia Condensada II*, vol. 24, nº 1, pp. 69-74, 2010.
- [9] O' Regan, B. y Graetzel, M., «Low-cost, high efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films» *Nature*, vol. 353, p. 737, 1991.
- [10] Garnica I., Pérez Santiago A. D., Gochi-Ponce Y., «Caracterización de películas delgadas de SnO₂ obtenidas sobre pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel.,» *Superficies y Vacío* , vol. 26, nº 2, pp. 36-41, 2013.
- [11] Hassanien, A. E.; Hashem, H. M.; Kamel, G.; Soltan, S.; Moustafa, A.M.; Hammam, M and Ramadan, A. A. «Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin

- Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices» *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec*, vol. 1, pp. 55-65, 2016.
- [12] Vázquez, R., et al., «Propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO₂ nanoestructuradas, depositadas a partir de acetilacetonatos,» *Rev. Mex. Fís.*, vol. 57, nº 2, p. 162–165, 2011.
 - [13] Lau, C., et al., «Development in Photoanode Materials for High Efficiency Dye Sensitized Solar Cells» *International Journal of Renewable Energy Research*, vol. 4, nº 3, 2014.
 - [14] Martínez, V, «Celdas solares sensibilizadas por colorante basadas en dióxido de titanio modificado con óxido de cobre,» Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2016.
 - [15] Formentín, R., «Estudio de las características electrónicas de dispositivos fotovoltaicos moleculares: células Grätzel,» Universidad Politécnica de Valencia, España, 2013.
 - [16] García, H., Martinez, A., «Formation of Metal Oxides Thin Films: A Thermodynamic analysis,» *Recent Advances in Circuits, Systems, Signal and Telecommunications*, pp. 144-146, 2010.
 - [17] Elangovan, E., y Ramamurthi, K., «Optoelectronic Properties of Spray Deposited Sn:F thin Films for Window Materials in Solar Cells» *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, nº 1, pp. 45-54, 2003.
 - [18] Karthick, P., Vijayanarayanan, D., Suja, S. et al., «Opto-Electronic Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Films Deposited by Nebulized Spray Pyrolysis Method» *Asian Journal of Applied Sciences*, vol. 8, nº 4, pp. 259-268, 2015.
 - [19] Miranda, H., «Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnO₂ depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y su potencial uso como TCOs,» Universidad de Autónoma de Chiriquí, Panamá, 2014.
 - [20] El Akkad, F., Paulose, T.A.P., «Optical transitions and point defects in F:SnO₂ films: Effect of annealing» *Science*, vol. 295, pp. 8-17, 2014.
 - [21] Pavplov, P, Física del estado sólido, Rusia: Editorial Mir, 1985.
 - [22] Mckelvey, J, «Física del Estado Sólido y de Semiconductores,» Limusa, S.A., México, 1993.

- [23] Ferro, R., «Contribución al desarrollo de óxidos semiconductores depositados por rocío químico pirolítico, para usos en celdas solares y sensores.,» Universidad de la Habana, Cuba, 2005.
- [24] Campos, A., «Preparación y caracterización de películas delgadas de SnO₂ por el método de Spray Pirolisis.,» Universidad de Panamá, Panamá, 2011.
- [25] Odari, B.V.; Mageto, M.; Musembi, R. et.al, «Optical and electrical properties of Pd doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis» *Basic Appl. Sci*, vol. 7, nº 2, pp. 89-98, 2013.
- [26] Zhang, H, et al., « Observation of defect state in highly ordered titanium dioxide nanotube arrays.,» *Nanotechnology*, vol. 25, 2014.
- [27] Cisneros, J. I., *Applied Optics*, vol. 37, p. 5262, 1998.
- [28] Maestre, D, «Crecimiento y Caracterización Mediante Técnicas De Microscopía, De Nano- y Microestructuras De SnO₂ y TiO₂,» Universidad Complutense de Madrid, España, 2007.
- [29] Sambhaji S. B., Gauri A. T., Arif, V.,et. al., «Structural analysis and dye-sensitized solar cell application of electrodeposited tin oxide nanoparticles» *Materials Letters*, vol. 79, pp. 29-31, 2017.
- [30] Horrillo, M. Del C., «Estudio y Realización de Sensores Para CO Basados en la Modulación de la Conductividad Eléctrica del Semiconductor Sn,» Universidad Complutense de Madrid, España, 1992.
- [31] Sayago, I., «Estudio del Comportamiento del Oxido de Estaño Como Material Sensor para la Detección de Mezclas Gaseosas Contaminantes.,» 1993.
- [32] Thirumoorthi, M. Thomas J., Prakash, J. , « Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultrathin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique,» *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 4, p. 124–132, 2016.
- [33] Arias, A., «Determinación de Parámetros Óptimos Para la Obtención de Películas Delgadas de TiO₂ en Fase Anatasa Mediante la Técnica Magnetron Sputtering.,» Universidad Del Valle, Colombia, (2009).
- [34] Godbole, B., Badera, N., Shrivastav, S. y Ganesan, V., « A Simple Chemical Spray Pyrolysis Apparatus for Thin film Preparation» *Jl. Of Instrum. Soc. Of India*, vol. 1, nº 39, pp. 42-45, 2009.

- [35] Perednis, D. , «Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells.,» Swiss Federal institute of Technology Zurich, Alemania, 2003.
- [36] Jaramillo, L. , «Producción y Caracterización de Recubrimientos del Sistema YBA-CU-O Producidos por medio de la Técnica de Rocío Pirolítico.,» Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2009.
- [37] Lau, C., et. al., «Development in Photoanode Materials for High Efficiency Dye Sensitized Solar Cells,» *Journal of Renewable Energy Research*, vol. 4, nº 3, 2014.
- [38] Kelly, A.J., «Charge injection electrostatic atomizer modeling,» *Aerosol Science and Technology*, vol. 12, nº 3, pp. 526-537, 1990.
- [39] Shamala, K., Murthy, L., Rao, K., «Studies on Tin Oxide Films Prepared by Electron Beam Evaporation and Spray Pyrolysis Methods,» *Bull. Mater. Sci.*, vol. 27, nº 3, pp. 295-301, 2004.
- [40] Demet, T; Güven, T and Bahattin, D. «Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation and some physical properties of SnO₂:F thin films deposited by spray pyrolysis technique,» *Rom. Journ. Phys.*, vol. 58, p. 143–158, 2013.
- [41] Aguilar, J., «. Codopaje de Tb³⁺ y Eu³⁺ trivalente para emisión verde y roja en HfO₂.,» Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.
- [42] Messing, G. L., Zhang, C.S. and Jayanthi, G. V., «Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, nº 11, pp. 2707-2726, 1993.
- [43] Gómez, L, «Síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de Gadolinio e Itrio dopados con Europio obtenidos mediante el método de Spray Pirolisis,» Universidad Carlos III, Madrid, España, 2008.
- [44] Fortunato, E., Elangovan, E., Danciu, A., Tecaru, A., y Musat, V., «Transparent And Conducting Tin Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. Faculty of Science and Technology» *New University of Lisbon*, vol. 2, 2009.
- [45] Yang, F., Stephen R. F., « Organic Solar Cells Using Transparent SnO₂–F Anodes,» *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 2018–2022., 2006.
- [46] Lei, B., Fang, W., Hou, Y., Liao, J., Kuang, D., Su, C., « Characterisation of DSSCs electrolytes based on 1-ethyl-3 methylimidazolium dicyanamide: Measurement of

- triiodide diffusion coefficient, viscosity, and photovoltaic performance,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 216, p. 8–14., 2010.
- [47] Vougioukalakis, G. C., Philippopoulos, A., Stergiopoulos, T., Falaras, P, « Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells,» *Coordination Chemistry Reviews*, 2010.
- [48] Huang, C.H., Chang K.S. y Hsu, C.Y., *Electrochimica Acta*, vol. 170, p. 256–262, 2015
- [49] Allejo, W., Quiñones, C. and Hernandez, J, « The Chemistry and Physics of DyeSensitized Solar Cells,» *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, pp. 399-418, 2011.
- [50] Argazzi,R., Iha,N., Zabri,H., Odobel,F., Bignozzi,C., «Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, p. 1299–1316, 2004.
- [51] González, L., Idígorasb, J.,et al, «Charge collection properties of dye-sensitized solar cells based on 1 -dimensional TiO₂ porous nanostructures and ionic-liquid electrolytes,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 241, p. 58– 66, 2012.
- [52] Dubé, I., «Estudio de capas nanoestructuradas de TiO₂ para celdas fotoelectroquímicas,» Universidad de la Habana, Cuba, 2004.
- [53] Montesinos, F., «Dispositivos fotoelectrocromicos: viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante,» Universidad Politécnica de Cartagena, Colombia, 2010.
- [54] Sánchez, M., «Simulación de la actividad del colorante en el proceso de captación de energía en celdas solares sensibilizadas,» Universidad de Sevilla, España, 2010.
- [55] Quiñones, C., Vallejo, W., Gordillo, G., «Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ thin films grown by APCVD method» *Applied Surface Science* vol. 256, p. 4065–4071, 2010.
- [56] Elliot, A., et. al., «(2012) Development of Nanopatterned Fluorine-Doped Tin Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Improved Light Trapping» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, p. 1565–1572, 2012.
- [57] José, J. , «Estudio de las propiedades ópticas de materiales nanoestructurados y aplicaciones,» Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2013.

- [58] Kadi, M., Smaali A., y Outemzabet, R., *Surface & Coatings Technology*, vol. 211, p. 45, 2012.
- [59] Nalwa, H. S., *Handbook of Thin Films Materials*, vol. 3, Academic Press, 2001.
- [60] Kadi, M.; Smaali, A.; Outemzabet, R. «Analysis of optical and related properties of tin oxide thin films determined by Drude-Lorentz model» *Surf. Coat. Technol.*, vol. 45, p. 211, 2012.
- [61] Nakajima, T., y Groult, H., *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, 1st edition: Elsevier Science, 2005.
- [62] Dou, Y.; Fishlock, T. and Egdell, R. G. «Band-gap shrinkage in n-type-doped CdO probed by photoemission spectroscopy» *Physical Review B*, vol. 55, nº 20, pp. 381384, 1997.
- [63] Cediél, G., Rojas, F., Infante, H. y Gordillo, G., «Determinación de constantes ópticas y simulación teórica del espectro de transmitancia de películas delgadas de CdS, CdTe y Cd(S,Te) depositadas por evaporación,» *Revista Colombiana de Física*, vol. 34, nº 1, pp. 48-54, 2002.
- [64] Mazuelas, A., «Caracterización por Difracción de Rayos X de Heteroestructuras de Semiconductores III-V. Aplicación al Diseño de Superredes Tensadas para Epitaxias de GaAs/Si.,» Universidad Complutense de Madrid, España, 1992.
- [65] Miranda, H. «Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de SnO₂ Depositadas Mediante la Técnica de Rocío Pirolítico y su Potencias uso como TCOs,» *Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Chiriqui, Panamá*, 2014.
- [66] Karthick, P., Vijayanarayanan, D., Suja, S. et al., «Opto-Electronic Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Films Deposited by Nebulized Spray Pyrolysis Method.,» *Asian Journal of Applied Sciences*, vol. 8, nº 4, pp. 259-268, 2015.
- [67] Moya, M., «Preparación electroquímica de capas nanoestructuradas de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas.,» Universidad Politécnica Valencia, España, 2012.
- [68] Pedemonte, M., «Estudios fisicoquímicos sobre materiales basados en el TiO₂ relacionados con la foto-descomposición de agua y el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas,» Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2011.

- [69] Wang, Q., Moser, J., Grätzel, M., «Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 14945–14953, 2005.
- [70] Ravichandran, K., Philominathan, P., «Analysis of critical doping level of sprayed antimony doped tin oxide films,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2010.
- [71] Ayieko, C., Musembi, R., Waita, S.; Aduda, B., «Structural and Optical Characterization of Nitrogen-doped TiO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis on Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coated Glass Slides,» *International Journal of Energy Engineering*, vol. 3, n° 2, pp. 67-72, 2012.
- [72] Kuzmenko, A. «Guide to Reffit,» 2004. [En línea]. Available: <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html>
- [73] Dubé, I.Z., «Estudio de capas nanoestructuradas de TiO₂ para celdas fotoelectroquímicas,» Universidad de la Habana, La Habana, Cuba, 2004.
- [74] Caraballo, R., Introducción al programa ImageJ, DQIAQF, FCEN-UBA, 2015.
- [75] Shih-Chin, L.,ao-Sheng,Y.,et al., «Properties of TiO₂/SnO₂ Co-deposited Thin Films Deposited by Radio Frequency Sputtering» *Technological Advances of Thin Films and Surface Coating*, 2008.
- [76] Ennaceri, H., Boujnah,M., et al, «Thickness effect on the optical properties of TiO₂anatase thin films prepared by ultrasonic» *Internatonal Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 19467 - 19480, 2017.
- [77] Mendoza, D.,Chavez,A.,et al, «Caracterización microestructural y morfológica de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes,» *Revista Mexicana de Física 50 Suplemento 1*, pp. 12-16, 2004.
- [78] Yang.Jingkai, L. Wenchang, D. Lizhong, L. Yuanxun, L. Chuan, Z. Hongli, «Studies on the structural and electrical properties of F-doped SnO₂ film prepared by APCVD,» *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 10499-10502, 2011.
- [79] Igor.S, «On the thermal expansion of composite materials and cross-property connection between thermal expansion and thermal conductivity» *Mechanics of Materials*, vol. 45, pp. 20-33, 2011.

- [80] Thirumoorthi, M., J.T.J. Prakash, «Effect of F doping on physical properties of (211) oriented» *Superlattices and Microstructures*, vol. 89, pp. 378-389, 2016.
- [81] Garnica I., Pérez Santiago A. D., Gochi-Ponce Y., «Caracterización de películas delgadas de SnO₂ obtenidas sobre vidrio por aspersión pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel,» *Superficies y Vacío*, vol. 26, nº 2, pp. 36-41, 2013.
- [82] Montero, J., «Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía,» Universidad Complutense de Madrid, España, 2013.
- [83] Bedoya, A., «Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos,» UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, México, 2015 .
- [84] Babar, A.R., Shindle, S.S., Moholkar, A.V., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y., «Structural and Optoelectronic Properties of Sprayed Sb:SnO₂ Thin Film; Effects of Substrate Temperature and Nozzle-to-Substrate distance,» *Journal of Semiconductors*, vol. 9, pp. 1-9, 2011.
- [85] Elangovan, E.; Ramamurthi, K. «A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 249, p. 183, 2005.
- [86] Kheliify, C., et al. , « Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique,» *Optik* , vol. 127, p. 11055– 11062, 2016.
- [87] Trani, F., Causa, M. Ninno, D., Cantele, G., Barone, V. , «Density functional study of oxygen vacancies at the SnO₂,» *Phys. Rev. B* , vol. 77, nº 24, pp. 245-410, 2008.
- [88] Shi, J., Chen, J., Feng, Z., Chen, T., Lian, et al., « Photoluminescence characteristics of TiO₂ and their relationship to the photoassisted reaction of water/methanol mixture,» *J. Phys. Chem. C*, 2006.
- [89] Serpone, N., «Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cationdoping of titanium dioxide in secondgeneration photocatalysts?,» *J. Phys. Chem. B* , vol. 110, pp. 242-287, 2006.
- [90] Shanting, Z., «Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications» Université Grenoble Alpes, 2017.

- [91] Acosta, D.R., Ortega, J.M., «Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 53, nº 5, p. 29–34, 2007.
- [92] Noh, S.I., Ahn, H.J. and Riu, D.H., «Photovoltaic property dependence of dyesensitized solar cells on sheet resistance of FTO substrate deposited via spray pyrolysis,» *Ceramics Int.*, vol. 38, pp. 3735-3739, 2012.
- [93] Wang, Q., Moser, J.-E. and Gratzel, M., «Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, nº 31, p. 14945–14953, 2005.
- [94] Jarzebski, M., Marton, P., «Physical properties of SnO_2 materials: I Preparative and defect structure,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 7, pp. 199-205, 1979.
- [95] Thirumoorthi, M., Prakash, J.T., «Effect of F doping on physical properties of (211) oriented SnO_2 thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique» *Superlattices and Microstructures*, vol. 89, pp. 378-389, 2016.