



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INSTITUTO DE ENERGIAS RENOVABLES – UNAM

CELDA SOLAR DE TERCERA GENERACIÓN BASADA EN LA BICAPA OXIDO
DE TITANIO/SULFURO DE BISMUTO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.C. MAURICIO SOLIS DE LA FUENTE

TUTOR PRINCIPAL
MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR
KARUNAKARAN NAIR, PADMANABHAN, PANKAJAKSHY, IER-UNAM
HAILIN, ZHAO, HU, IER-UNAM
XAVIER, MATHEW, IER-UNAM
.. RICARDO A., GUIRADO, LOPEZ,
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. 20 MARZO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Padmanabhan Pankajakshy Karunakaran Nair

Secretario: Dra. Rincón González Marina Elizabeth

Vocal: Dr. Guirado Lopez Ricardo A.

1^{er.} Suplente: Dra. Zhao Hu Hailin

2^{d o.} Suplente: Dr. Mathew Xavier

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables UNAM

TUTOR DE TESIS:

Marina E. Rincón González

FIRMA

Agradecimientos

A la Dra. Marina E. Rincón González por su apoyo incondicional, enseñanzas y confianza depositada en mí. Además de su valiosa ayuda en mi formación profesional y su dedicación a este trabajo.

A los integrantes de mi comité tutorial: Dr. Padmanabhan Pankajakshy Karunakaran Nair, Dr. Guirado López Ricardo, Dra. Zhao Hu Hailin y Dr. Mathew Xavier, por sus importantes aportes para el enriquecimiento de este trabajo.

Al Dr. Rafael S. Sánchez, Dra. Victoria González, Dra. Eva M. Barea, Dr. Iván Mora Seró, y Dr. Juan Bisquert por sus enseñanzas, trabajo y compromiso durante mi estancia doctoral.

A los técnicos académicos del departamento de materiales solares. María Luisa Ramón García, Patricia Altuzar, Rogelio Moran, José Campos y Oscar Gómez Daza por su asistencia técnica en la realización de este trabajo

Al Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al grupo de Dispositivos Fotovoltaicos y Optoelectrónicos del Departamento de Física, Universidad Jaume I, Castellón España

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización del doctorado.

Al proyecto IN104309 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), Así como a los proyectos CONACYT- (153270), CYTED-Nanoenergía y LIFYCS- CONACYT (123122) por sus apoyos económicos e infraestructura brindada.

A mis compañeros: Ing. Mirna Ramírez Vargas, Mtro. Oscar Andrés Jaramillo, Dr. Julio Cesar Calva Yáñez, Dr. Germán Alvarado Tenorio, Dr. Zeuz Montiel, por su contribución científica y técnica en este trabajo, además del ambiente de compañerismo y amistad que siempre predominó en el grupo.

Índice general

Índice de tablas

Índice de figuras

Nomenclatura

Resumen

Introducción

Objetivos

Capítulo I. Materiales unidimensionales 1D.

| | |
|---|----|
| 1.1 Materiales 1D | 7 |
| 1.1.1 Método Solvotérmico | 8 |
| 1.1.2 Anodización electroquímica | 10 |
| 1.2 Celdas solares regenerativas | 11 |
| 1.2.1. Nanoestructuras en celda solar sensibilizada con tintes (DSSC) | 11 |
| 1.2.2. Celda solar sensibilizada con semiconductor SSSC | 12 |
| 1.2.3. TiO ₂ 1D sensibilizado con semiconductores | 16 |
| 1.3. Impedancia electroquímica IS | 17 |
| 1.3.1. Capacitancia química | 19 |
| 1.3.2. IS en celdas de dos electrodos | 20 |

Capítulo II. Metodología experimental

| | |
|---|----|
| 2.1. Métodos de depósito | 26 |
| 2.1.1. Síntesis sol-gel | 27 |
| 2.1.2. Síntesis solvotérmica | 27 |
| 2.1.3. Síntesis por anodización electroquímica | 28 |
| 2.1.4. Electroodos TiO ₂ NP | 29 |
| 2.1.5. Sensibilización Bi ₂ S ₃ | 30 |
| 2.1.6. Sensibilización PbS, CdS, ZnS | 31 |
| 2.1.7. Tratamiento superficial | 31 |
| 2.1.8. Fabricación de celdas solares | 31 |
| 2.2. Equipos y condiciones de caracterización | 32 |

Capítulo III. Óxido de Titanio 1D

| | |
|--|----|
| 3.1. Caracterización estructural | 37 |
| 3.1.1. Microestructuras de TiO ₂ | 37 |
| 3.2. Caracterización fotoelectroquímica | 39 |
| 3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica | 43 |

Capítulo IV. TiO₂ 1D/Bi₂S₃

| | |
|---|----|
| 4.1. Electrolitos | 48 |
| 4.2. Sensibilización con Bi ₂ S ₃ | 50 |
| 4.2.1. Caracterización estructural | 50 |
| 4.2.2. Caracterización óptica | 52 |
| 4.2.3. Caracterización fotoelectroquímica | 53 |
| 4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica | 55 |
| 4.5. Microscopia electroquímica de barrido (sonda Kelvin) | 58 |
| 4.5.1. Fotosaturación | 60 |

Capítulo V. Efecto de pasivación en QDSSC

| | |
|--------------------------|-----------|
| 5.1. Co-sensibilización | 63 |
| 5.2. Pasivación en QDSSC | 65 |
| Conclusiones | 77 |
| Referencias | 77 |

Capítulo VI. Conclusiones generales y perspectivas de trabajos futuros

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 6.1. Conclusiones generales | 73 |
| 6.2. Perspectivas de trabajos futuros | 74 |

Índice de tablas

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabla 1. | Parámetros de la síntesis solvotérmica | 9 |
| Tabla 2. | Desarrollo del TiO ₂ por anodización electroquímica | 11 |
| Tabla 3. | Condiciones de medición en CV, IS | 33 |
| Tabla 4. | Parámetros representativos de desempeño fotoelectroquímico | 42 |
| Tabla 5. | Área superficial interna de los arreglos de TiO ₂ obtenidos por anodización | 43 |
| Tabla 6. | Tiempos de vida media de los diferentes electrodos | 47 |
| Tabla 7. | Composición (% atómico) | 51 |
| Tabla 8. | Parámetros de celda de TiO ₂ (NP) sensibilizada con CdS y CdS/ZnS QD de las gráficas presentadas en la Figura 5.2. | 66 |
| Tabla 9. | Parámetros de celda solar. Figura 5.6 | 70 |
| Tabla 10. | Parámetros de celda. Figura 5.8 | 71 |

Índice de figuras

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 1.1. | Nanoestructuras unidimensionales 1D en óxidos metálicos | 8 |
| Figura 1.2. | Esquema de los principales procesos de transferencia de carga fotoinducida. Generación, inyección, colección de carga, regeneración del electrolito | 13 |
| Figura 1.3. | Cambio de la brecha de energía E _g respecto al tamaño de partícula. A) Espectro de absorción óptica. | 14 |
| Figura 1.4. | Esquema de diferentes métodos de depósito de QD. Incluyen <i>spin coating</i> , depósito por baño químico, SILAR, electroforesis y ligando molecular bifuncional | 15 |
| Figura 1.5. | Esquema de diferentes nanoestructuras del TiO ₂ en celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos semiconductores | 16 |
| Figura 1.6. | Espectro de impedancia a diferentes frecuencias | 18 |
| Figura 1.7. | Modelo de línea de transmisión para celdas solares | 18 |
| Figura 1.8. | Esquema de la Densidad electrónica en TiO ₂ | 19 |
| Figura 1.9. | IS determinación de resistencias | 20 |
| Figura 2.1. | Esquema del procedimiento para la obtención de películas TiO ₂ sol gel | 27 |
| Figura 2.2. | Procedimiento para obtención de películas TiO ₂ 1-D solvotérmico | 28 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 2.3. | Reactor de teflón de dos electrodos para oxidación anódica, lámina de titanio, titanio pulido y nanotubos de óxido de titanio | 29 |
| Figura 2.4. | Procedimiento para la sensibilización de óxido de titanio con diferentes tiempos y temperatura de horneado | 30 |
| Figura 2.5. | Principio de funcionamiento de la sonda Kelvin A) Sin contacto eléctrico, B) En corto circuito C) Método nulo para la obtención de V_{CPD} | 35 |
| Figura 3.1. | Micrografías de películas de TiO_2 elaborado por diversas rutas de síntesis: A) Sol gel, B) Solvotérmico, C-D) S1, S2 oxidación anódica bajo potencial con diferentes condiciones de síntesis y E) S3 oxidación anódica alto potencial | 38 |
| Figura 3.2. | Curvas corriente – potencial en diferentes electrolitos películas compactas de TiO_2 obtenidas por sol gel. Iluminación de 100 mW/cm^2 | 39 |
| Figura 3.3. | Curvas corriente – potencial (2 ciclos) de los diferentes electrodos de TiO_2 elaborados. Mediciones con pulsos de iluminación de 100 mW/cm^2 . S1: oxidación anódica bajo potencial-(electrolito $1\text{M H}_3\text{PO}_4$), S2: oxidación anódica bajo potencial (electrolito $1\text{M H}_2\text{SO}_4$). Electrolito utilizado $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ | 40 |
| Figura 3.4. | Curvas J-V de los electrodos de TiO_2 obtenidos por diferentes rutas de síntesis: Sol gel, S1,S2: oxidación anódica bajo potencial, S3: anodización alto potencial. Pulsos de iluminación de 100 mW/cm^2 , electrolito $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ | 41 |
| Figura 3.5. | Modelo del circuito eléctrico equivalente aplicado a TiO_2 nanotubos y nanopartículas | 44 |
| Figura 3.6. | Espectros de impedancia de electrodos de TiO_2 elaborados por diferentes técnicas de síntesis: A) sol gel, B) anodización bajo potencial S1, C) S2, D) anodización a alto potencial S3. | 45 |
| Figura 3.7. | Resistencia a la recombinación R_{rec} y Capacitancia química C_{μ} a diferentes potenciales aplicados | 46 |
| Figura 4.1. | Curva J-V del TiO_2/Bi_2S_3 | 49 |
| Figura 4.2. | Espectro de absorción óptica para xM polisulfuro y $1\text{M Na}_2\text{S}$ | 49 |
| Figura 4.3. | Imágenes de SEM (vista superior y sección transversal) de arreglos de nanotubos de titania (NTA) sin y con sensibilización de sulfuro de bismuto. TNA (A, A1), TNA/Bi_2S_3 (20 min) (B, B1), TNA/Bi_2S_3 (1h) (C-C1), TNA/Bi_2S_3 (3h) (D-D1). | 50 |
| Figura 4.4. | EDS de electrodos de TNA/Bi_2S_3 sensibilizado por 1h | 51 |
| Figura 4.5. | Espectros de absorbancia de TiO_2 , Bi_2S_3 y electrodos TNA/Bi_2S_3 sensibilizados a diferentes tiempos: 20 min, 1h/, 3h. | 52 |
| Figura 4.6. | Curvas fotovoltaje-potencial de electrodos de TiO_2 NT/ Bi_2S_3 sensibilizados a diferente duración: 20 min, 1h, 3h. | 53 |

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figura 4.7. | Espectros de EQE de electrodos $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ con diferentes tiempos de sensibilización. Con la finalidad de disminuir resistencias en serie y tener un mejor control en el depósito de Bi_2S_3 , se disminuyó la temperatura del depósito a 5°C y se midió la fotocorriente y el factor de forma (J_{sc} , FF), los valores se muestran en la Figura 4.8 | 54 |
| Figura 4.8. | Parámetros de la celda solar respecto al tiempo de depósito por baño químico | 55 |
| Figura 4.9. | Datos de impedancia ajustados. (a) Espectro de impedancia de TiO_2 NT sensibilizado 1h, (b) modelo del circuito equivalente: R_s /resistencia en serie, R_{rec} /resistencia a la recombinación, C_μ /capacitancia química, Z_d /impedancia a la difusión del electrolito | 55 |
| Figura 4.10. | Valores de R_{rec} (a) y C_μ (b) de los electrodos TiO_2 NT sensibilizados a diferentes tiempos: 20 min/(□), 1h/(O), 3h/(Δ). | 56 |
| Figura 4.11. | Mediciones IS de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ diferentes tiempos de sensibilización aplicado potenciales de 0.5-0.6 V en condiciones de oscuridad: 20 min/(□), 1h/(O), 3h/(Δ). | 57 |
| Figura 4.12. | Mapas de potencial obtenida por SKP para $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ sensibilizado por 1h | 58 |
| Figura 4.13. | Mapas de potencial obtenida por SKP para $\text{TNA}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ | 59 |
| Figura 4.14. | (a) Medición de la diferencia de potencial de contacto a diferentes tiempos de BQ para $\text{TNA}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ sensibilizado a diferentes tiempos, (b) esquema de los valores de la función de trabajo para los electrodos. | 59 |
| Figura 4.15. | Diagramas de mapas de potencial en oscuridad e iluminación para electrodos $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ con 1h de sensibilización | 60 |
| Figura 4.16. | Mapas de potencial obtenida por SKP para TiO_2 NT/ Bi_2S_3 sensibilizado por 1h | 60 |
| Figura 5.1. | Curvas J-V de TiO_2 NP sensibilizado con Bi_2S_3 por BQ 1h y co-sensibilización de CdS y ZnS | 64 |
| Figura 5.2. | Curvas (J-V) electrodos de TiO_2 (NP) sensibilizados con CdS y CdS/ZnS QD con y sin pasivación. | 65 |
| Figura 5.3. | Análisis de los parámetros de celda de electrodos de TiO_2 (NP) sensibilizados con CdS y CdS/ZnS y tratados con diferentes agentes pasivadores. El área sombreada muestra la desviación estándar de cada parámetro de celda CdS (rosa) y ZnS (azul). Las líneas punteadas negras indican el valor de referencia estándar. | 67 |
| Figura 5.4. | Espectros de absorción óptica de electrodos sensibilizados con a) CdS y b) CdS/ZnS con diferentes pasivadores orgánicos e inorgánicos | 68 |
| Figura 5.5. | Resistencia a la recombinación R_{rec} , obtenido por mediciones de IS bajo condiciones de oscuridad para las muestras de CdS (a), CdS/ZnS (c) y capacitancia química C_μ de CdS, (b) y CdS/ZnS (d). | 69 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 5.6. | Curvas J-V de dispositivos con doble pasivación superficial | 70 |
| Figura 5.7. | Eficiencia cuántica, CdS, CdS/ZnS y PbS/CdS/ZnS | 71 |
| Figura 5.8. | Curvas J-V de dispositivos con doble pasivación basada en PbS/CdS/ZnS | 71 |

Nomenclatura

| | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| η | Eficiencia de conversión |
| ω | Frecuencia angular |
| τ | Tiempo de vida media |
| Ag | Plata |
| AgCl | Cloruro de plata |
| Ag ₂ S | Sulfuro de plata |
| BC | Banda de conducción |
| BV | Banda de valencia |
| Bi ₂ S ₃ | Sulfuro de bismuto |
| BQ | Baño químico |
| C | Carbón |
| CV | Voltamperometría cíclica |
| C μ | Capacitancia química |
| CdS | Sulfuro de cadmio |
| CdSe | Selenuro de cadmio |
| Cu ₂ S | Sulfuro de cobre |
| DSSC | Celda solar sensibilizada con tinte |
| E _F | Nivel de Fermi |
| E _g | Brecha de energía |
| EG | Etilenglicol |
| EQE | Eficiencia cuántica externa |
| Eredox | Potencial de oxidación-reducción |
| E _t | Potencial de excitación |
| FF | Factor de forma |

| | |
|--------------------------------|--|
| FTO | Óxido de estaño dopado con flúor |
| HF | Ácido fluorhídrico |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| H ₃ PO ₄ | Ácido fosfórico |
| IS | Espectroscopía de impedancia electroquímica |
| ITO | Óxido de indio dopado con estaño |
| Jsc | Densidad de corriente en corto circuito |
| k _B | Constante de Boltzmann |
| KF | Fluoruro de potasio |
| <i>n</i> | Densidad de electrones |
| N | Nitrógeno |
| Na ₂ S | Sulfuro de sodio |
| NaF | Fluoruro de sodio |
| Nb | Niobio |
| NB | Nanobarras |
| NH ₄ F | Fluoruro de amonio |
| NP | Nanopartícula |
| NT | Nanotubos |
| NW | Nanoalambres |
| PbS | Sulfuro de plomo |
| PbSe | Selenuro de plomo |
| QD | Puntos cuánticos |
| QDSSC | Celda solar sensibilizada con puntos cuánticos |
| R | Reflectancia |
| Rce | Resistencia en el contraelectrodo |
| Rd | Resistencia a la difusión del electrolito |
| Rrec | Resistencia a la recombinación |
| Rs | Resistencia en serie |
| Rtr | Resistencia al transporte |

| | |
|--------------------------|---|
| S | Azufre |
| Sb_2Se_3 | Selenuro de antimonio |
| SKP | Sonda Kelvin de barrido |
| SSSC | Celda solar sensibilizada con semiconductor |
| TiO_2 | Óxido de titanio |
| TNA | Nanoarreglos de óxido de titanio |
| T_s | Temperatura de síntesis |
| Un | Velocidad de recombinación |
| VCPD | Diferencia de potencial de contacto |
| Voc | Potencial a circuito abierto |
| W | Función de trabajo |
| Z | Impedancia electroquímica |
| ZnS | Sulfuro de zinc |
| 1D | Unidimensional |
| 3D | Tres dimensiones |

Resumen

Se presenta la elaboración de óxido de titanio 1D y su sensibilización con sulfuro de bismuto, así como estudios de pasivación en celdas sensibilizadas con semiconductores de unión líquida. La motivación de este trabajo radica en la importancia de contribuir en el desarrollo de celdas solares con bajos costos de fabricación utilizando métodos relativamente simples. La problemática abordada incluyó el estudio de interfaces semiconductor/óxido, donde se observaron algunas limitantes que producen los bajos rendimientos. Se sintetizaron películas de TiO_2 por diferentes métodos (sol-gel, solvotérmica y anodización electroquímica) con la finalidad de obtener matrices ordenadas de nanoestructuras unidimensionales. Se estudió el efecto de la microestructura del TiO_2 en la sensibilización o depósito subsecuente de sulfuro de bismuto por baño químico, obteniendo condiciones óptimas de tiempo de baño y temperatura. Por impedancia electroquímica se cuantificaron parámetros que se ven afectados por procesos de transporte, reacción y polarización en la interfaz semiconductor/electrolito. La pasivación en celdas sensibilizadas con puntos cuánticos QDSSC se caracterizó sistemáticamente para CdS y CdS/ZnS, concluyendo que la pasivación depende del agente pasivador, obteniendo un mejoramiento en eficiencia de celda para los grupos amina y tioles en contraste con los grupos ácidos. Mediante estrategias como la doble pasivación y co-sensibilización se alcanzaron eficiencias del 4.65% para electrodos de PbS/CdS/ZnS.

Summary

The preparation of titanium oxide 1D is presented and its sensitization with bismuth sulfide, as well as, studies of passivation in semiconductor sensitized solar cells. The motivation for this work is the importance to contribute to the development of solar cells with low manufacturing costs using relatively simple methods. In the study of interfaces semiconductor/oxide were observed some limitations that produce low performance. TiO_2 films were sensitized by different methods (sol-gel, solvothermal and anodic oxidation) to obtain one-dimensional arrays. We studied TiO_2 microstructure in the sensitization of bismuth sulfide by chemical bath deposition finding the optimal conditions time and temperature bath. By electrochemical impedance were quantified parameters that are affected by transport process, reaction and polarization of the interface semiconductor/electrolyte. The passivation of quantum dot sensitized solar cell QDSSC were systematically performed for CdS and CdS/ZnS. We observed that the passivation is a function passivating agent. The strategies like double passivation and co-sensitized report an efficiency of 4.65% for PbS/CdS/ZnS electrode.

Introducción

Los semiconductores han sido utilizados de manera importante para la conversión de energía solar a energía eléctrica por alrededor de 30 años, aprovechando sus propiedades optoelectrónicas y versatilidad. El desarrollo histórico de las celdas solares se ha delimitado por generaciones. Celdas fotovoltaicas de silicio (primera generación) son dispositivos de cargas minoritarias; esto significa que la fotocorriente (electrones) viaja por el material tipo p y los huecos a través de un tipo n . Estos portadores de carga son susceptibles a la recombinación y estados trampa; por esta razón, es decisivo buscar el empleo de materiales con una alta calidad para el transporte de cargas. El espesor mínimo de una celda fotovoltaica lo determina la película absorbidora. En este sentido, el silicio cristalino tiene una brecha de energía indirecta y su potencial de absorción no es tan intenso, comparado con otros materiales. A causa de lo anterior, son necesarios espesores considerables (milímetros) para construir las respectivas celdas. Sin embargo, la constante investigación y el desarrollo tecnológico han conducido a que en la actualidad tenga una producción comercial del 86% para el mercado de celdas solares de silicio cristalino [1]. Pocos semiconductores inorgánicos son capaces de ser desarrollados y de entregar tan buenos resultados para una celda solar con arquitectura plana. En esta unión $p-n$, el mismo material es requerido para absorber luz y conducir el transporte de carga (transporte paralelo).

El desarrollo de películas delgadas (tecnología de segunda generación) con buenas propiedades de absorción y menores caminos para el transporte y colección de carga, amplió el espectro de semiconductores para celdas solares, obteniendo una disminución en el costo del material y en su elaboración. La producción de paneles fotovoltaicos con esta tecnología, por ejemplo: silicio amorfo con eficiencias de ~7%, cobre indio galio selenio de 13% y telurio de cadmio de 11%, participa con el 14% del mercado [1]. Heterouniones de diferentes semiconductores, como compuestos de $CdS/Sb_2Se_3/PbSe$, [2] e investigación en nuevos materiales como compuestos de cobre, zinc, estaño y azufre (CZTS), buscan revolucionar el campo de esta tecnología y proporcionan nuevas alternativas con películas delgadas.

Una diversidad de tecnologías emergentes (tercera generación), como las celdas solares sensibilizadas con tinte ó celdas Gratzel, celdas orgánicas y celdas sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSSC), ofrecen la posibilidad de incrementar el consumo de energía solar no sólo en la producción de paneles solares para suministro residencial o industrial, sino en una amplia gama de aplicaciones debido a sus características físicas, tales como flexibilidad, portabilidad y estética. Las menores eficiencias obtenidas obligan a promover su investigación más profunda, así como al diseño y al uso de materiales novedosos que puedan aportar mejores resultados.

La forma de entender las uniones inorgánicas en dispositivos fotovoltaicos ha modificado de manera muy importante debido a una corriente de nuevos conceptos en *nanomateriales*. Un ejemplo es el concepto de heterounión en celdas sólidas que cambia al concepto de nano-heterounión como el caso del PbS/Bi₂S₃[3], pasando de una bicapa bien definida a una interface altamente rugosa produciendo un aumento del área de contacto y por lo tanto, se presenta un incremento de eficiencia de 1.5% a 5%. La arquitectura en nanoestructuras (ejemplo: puntos cuánticos, nanoestructuras unidimensionales 1D) permite diseñar racionalmente celdas solares en función de su comportamiento.

Celdas Gratzel, con óxido de titanio en forma de nanopartícula (15-20nm) y sensibilizada con una monocapa de tinte, reporta actualmente eficiencias alrededor del 11%. Se siguen empleando diferentes estrategias encaminadas a reducir procesos de recombinación. Entre éstas están, nuevas geométricas en óxidos metálicos (nanotubos NT, nanobarras NB, nanoalambres NW), electrolitos de baja volatilidad con buena movilidad, además del desarrollo de nuevos tintes.

El uso de semiconductores como sensibilizadores se ha extendido en los últimos años debido a diferentes factores: el desarrollo de la nanotecnología, la preparación-caracterización de puntos cuánticos QD, la exploración y optimización en el depósito de películas delgadas, así como los tratamientos superficiales que permitan reducir los fenómenos no deseados. Algunos conocimientos y conceptos pueden ser transferidos de Celdas Gratzel a celdas sensibilizadas con semiconductor (SSSC).

Un rápido incremento en eficiencia obteniendo valores de ~5% se alcanzó recientemente en SSSC [4]. La elección del semiconductor permite gran versatilidad en este tipo de celdas. Algunos semiconductores conocidos por sus buenas características ópticas y que pudieran ser considerados como sensibilizadores han sido poco estudiados en celdas con esta tecnología; por ejemplo, está el caso del sulfuro de antimonio utilizado recientemente como absorbedor en una celda orgánica reporta una eficiencia del 5.2%[5]. El Bi_2S_3 es un material poco explorado en SSSC; existen pocos reportes que lo utilizan como sensibilizador de TiO_2 nanoparticulado (NP) y ninguno sobre TiO_2 unidimensional (NT, NB, NW). Cabe destacar que la importancia de estudios en métodos de síntesis y sensibilización radica en que las propiedades del material y funcionamiento de la celda dependen del método y factores de preparación.

Además, una importante área de estudio en SSSC son los tratamientos superficiales, los cuales pueden influir en los procesos de recombinación, transferencia de carga (alineación de bandas) y transporte electrónico.

Las propiedades de semiconductores en forma de QD pretenden ser explotadas en áreas como co-sensibilización, para modular el espectro de absorción. Sin embargo, las altas pérdidas electrónicas por recombinación en QD obligan al estudio de diferentes estrategias de pasivación de sitios reactivos. En este sentido, diferentes ligandos se han probado para minimizar el espacio entre partículas y promover un mejor transporte de carga, disminuyendo la cantidad de defectos. Asimismo, los pasivadores orgánicos pueden sufrir degradación térmica, lo que ha motivado el uso de materiales inorgánicos [6].

Esta tesis explora el uso de TiO_2 1D la sensibilización con semiconductores, así como diferentes estrategias de pasivación. Para ello, capítulo 1 aborda los principales avances en materiales unidimensionales y su uso en celdas solares, se describen algunos métodos para la obtención de estas estructuras como son el método solvotérmico y la anodización electroquímica, su empleo y perspectivas al sensibilizarlo con tintes, el funcionamiento de las SSSC, la sensibilización con QD y los principales métodos de depósito.

El capítulo 2 da una descripción de la metodología experimental, los materiales empleados, los procesos de síntesis (baño químico y SILAR), así como los equipos utilizados para la caracterización, además de algunos modelos teóricos empleados en este trabajo.

En el capítulo 3 se presentan los principales resultados obtenidos con diferentes matrices de TiO_2 obtenidas por diferentes síntesis, además de su caracterización estructural y fotoelectroquímica.

En el capítulo 4, se presenta la sensibilización de TiO_2 1D con sulfuro de bismuto, realizando un estudio detallado del efecto del tiempo de depósito en las propiedades y desempeño de la celda. Se aplican modelos teóricos en la interpretación de los resultados de impedancia electroquímica.

Finalmente en el capítulo 5, se presentan estudios de pasivación de celdas sensibilizadas con CdS, CdS/ZnS y PbS QD.

Objetivos

Diseñar celdas de unión líquida con materiales unidimensionales, sensibilización con sulfuro de bismuto y otros calcogénuros semiconductores.

Objetivos específicos

- Síntesis y caracterización de arreglos de TiO_2 1D (nanotubos y nanoalambres).
- Sensibilización de películas y arreglos de TiO_2 1D con sulfuro de bismuto. Optimización de los parámetros de la síntesis del calcogénuro con respecto al desempeño en celda.
- Estudios de pasivación de matrices de TiO_2 sensibilizados con calcogénuros semiconductores.

Referencias

[1] Mercado de tecnologías solares para el 2010. NREL. *Departamento de Energía U.S.* **2011**.

[2] E. Barrios-Salgado; M.T.S. Nair; P.K. Nair; R. A. Zingaro. Chemically deposited thin films of PbSe as an absorber component in solar cells structures. *Thin Solid Film*, **2011**, 519, 7432-7437.

[3] A.K. Rath; M. Bernechea; L. Martinez; F. Pelayo García de Arquer; J. Osmon; G. Konstantatos. Solution-processed inorganic bulk nano-heterojunctions and their application to solar cells. *Nature Photonics* **2012**, 6.

[4] I. Mora-Seró; J. Bisquert. Breakthroughs in the development of semiconductor-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3046-3052

[5] S.J. Moon; Y. Itzhaik; J.H. Jum; S.M. Sakeeruddin; G. Hodes; M. Gratzel. Sb₂S₃ based mesoscopic solar cells using an organic hole conductor. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 1524-1527.

[6] J. Tang; K.W. Kemp; S. Hoogland; K.S. Jeong; H. Liu; L. Levina; M. Furukawa; X. Wang; R. Debnath; D. Cha; K.W. Chou; A. Fischer; A. Amassian; J. B. Asbury; E. H. Sargent. Colloidal quantum dot photovoltaics using atomic ligand passivation. *Nature materials* **2011**

Capítulo I

Materiales unidimensionales 1D

Este capítulo resume el estado del arte de materiales unidimensionales TiO_2 1D, los avances en las síntesis químicas empleadas (sol gel, solvotérmica y anodización electroquímica), el uso de estas nanoestructuras en celdas solares sensibilizadas con semiconductor, así como una descripción de los métodos de sensibilización.

1.1 Materiales (1D)

La reducción de las dimensiones en materiales puede producir un cambio significativo en sus propiedades. La dimensionalidad se refiere al número de grados de libertad de un electrón. En puntos cuánticos los electrones son confinados en tres dimensiones y su grado de libertad es cero (0D), mientras que en materiales unidimensionales el electrón es confinado en dos dimensiones y su grado de libertad es uno (1D) [1]. El uso de estos materiales en diferentes campos de la ciencia, como son la nanotecnología, física y química es debido a sus propiedades intrínsecas y naturaleza anisotrópica. Los materiales 1D se presentan en una gran diversidad de morfologías como son los nanoalambres, nanobarras, nanotubos, nanobandas y estructuras núcleo/coraza (Figura 1.1). Éstas poseen una estructura orientada, con gran área superficial y el control de la geometría, por lo que resultan muy atractivas para distintas aplicaciones como sensores, celdas solares y baterías.

Una amplia gama de técnicas han sido desarrolladas para sintetizar nanoestructuras 1D. Entre éstas se encuentran las técnicas de depósito físico, donde no se producen reacciones químicas, por ejemplo, evaporación térmica, *sputtering*, ablación laser y litografía, con excelentes resultados en el control de tamaño y orden; sin embargo, los depósitos son a alta temperatura y vacío en equipos altamente especializados. Las técnicas por depósito químico como sol gel, anodización electroquímica y síntesis solvotérmica son más populares debido a que son versátiles y en las que se puede utilizar una gran variedad de solventes,

precursores, agentes oxidantes, surfactantes y agentes estabilizadores; esto permite diseñar las estructuras y escalar la producción utilizando métodos de síntesis relativamente simples.

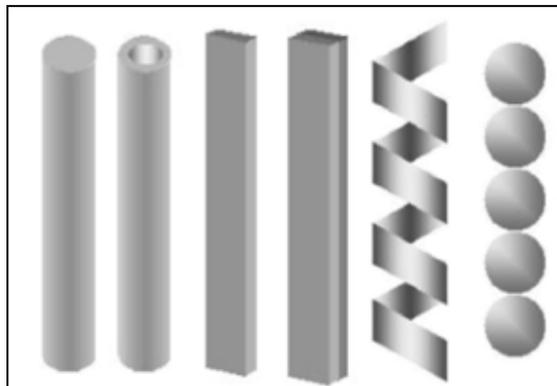


Figura 1.1. Nanoestructuras unidimensionales 1D en óxidos metálicos

Los enormes esfuerzos en investigación de nanotubos de carbón [2] impulsó la síntesis de nanoestructuras 1D de distintos materiales, principalmente de óxidos metálicos binarios $MxOy$, donde M es un metal de transición y O oxígeno.

El óxido de titanio TiO_2 es un material versátil utilizado en diferentes aplicaciones como pigmento para pinturas y bloqueadores solares debido a su alta resistencia a la corrosión y baja toxicidad. Es un semiconductor tipo n con una brecha de banda alrededor de $3eV$, se presenta en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y broquita, siendo rutilo la más común en su forma natural. Se sintetiza por diferentes rutas sin embargo, como nanoestructura 1D los métodos preferidos son sol gel auxiliado de plantillas [3], solvotérmico y anodización electroquímica.

1.1.1 Método solvotérmico

En este método se incrementa la solubilidad y reactividad de precursores inorgánicos mediante cambios de temperatura y presión. Los primeros trabajos reportan nanobarras de TiO_2 de $4\ \mu m$ de longitud orientadas sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) [4], observan cómo el sustrato tiene una función importante en el proceso de nucleación y crecimiento de nanobarras que impactan en la fase cristalina del óxido metálico. En la literatura generalmente se reporta el rutilo como la fase cristalina del TiO_2

sobre sustratos de FTO; esta fase presenta una menor área superficial por unidad de volumen respecto a la de anatasa, y algunos estudios señalan un transporte electrónico lento debido a su poca conectividad entre partículas [5]. La obtención de nanobarras de TiO₂ (anatasa) a partir de nanopartículas que actúan como semillas nucleadoras también son comúnmente empleadas, reportándose como más conveniente el uso de mezclas nanotubo/nanopartículas [6]; en esta estrategia el orden se sacrifica.

En el método solvotérmico es importante controlar ciertos parámetros en la formación de estos materiales: la naturaleza del solvente (orgánico/inorgánico), el pH de la capa nucleadora [7] y los tratamientos pos-depósito, entre otros. Todo esto impacta en la tasa de crecimiento, en el grado de cobertura y la geometría de la nanopartícula y cristalinidad (Tabla1).

Tabla1. Parámetros de la síntesis solvotérmica

| <i>Precursores</i> | <i>Solvente</i> | <i>pH</i> | <i>Ts (°C)</i> | <i>Geometría</i> | <i>Fase cristalina</i> | <i>Tamaño de cristal (nm)</i> |
|----------------------------------|---|------------------------|----------------|-------------------------|---|-------------------------------|
| Butóxido de tinano | Metanol | - | 160 | Nanopartículas | Anatasa | 5.7 |
| | Etanol | | | | | 11.6 |
| | Butanol | | | | | 12.2 |
| | 2-propanol | | | | | 14.8 |
| TiO ₂ (anatasa)+ NaOH | Etanol/H ₂ O 5/1 | - | 140 | Nanotubos Nanofibras | Titanatos de sodio Na ₂ Ti _n O _{2n+1} | - |
| | | | 160 | | | |
| | | | 180 | | | |
| | | | 200 | | | |
| Tetrabutil-titanato | HCl/H ₂ O NH ₃ /H ₂ O | 1 3 6 9 11 | 180 | Nanopartículas | Anatasa | 7.7 |
| | | | | | | 8.9 |
| | | | | | | 10.2 |
| | | | | | | 13.3 |
| | | | | | | 20.3 |

Valores reportados en [8-10]

1.1.2 Anodización Electroquímica

La oxidación de las hojas de aluminio al aplicar un potencial constante en un ambiente ácido genera estructuras de óxido porosas con algunas micras de espesor. Esta técnica se hizo extensiva para otros metales como titanio, niobio, tantalio, zirconio [11-15]. Zwillling y colaboradores [16] obtuvieron nanotubos de TiO_2 por anodización electroquímica de una placa de titanio en un electrolito que contenía iones flúor (ácido fluorhídrico) aplicando potenciales menores a 10 V con tiempos aproximados de un minuto. Posteriormente se reportó que las variables de síntesis (electrolito, potencial) producen cambios estructurales en la longitud de poro/nanotubo, diámetro y espesor de pared. Los avances en la investigación se dividieron en tres etapas o generaciones. En la primera generación los arreglos de nanotubos se obtuvieron en electrolitos acuosos que contenían ácido fluorhídrico [17,18], sin embargo, se producían nanotubos cortos de hasta 500nm de longitud, debido a la elevada disolución química; recientemente utilizando un contraelectrodo de hierro[19] se reportó un crecimiento de hasta 2.3 μm . En la segunda generación se reemplazó el ácido fluorhídrico por sales buffer (KF, NaF, NH_4F) y este ajuste del pH [20] logró longitudes de nanotubo alrededor de 5 μm , evidenciando que la difusión de los iones de flúor dentro del nanotubo incrementa la longitud de los tubos. En la tercera generación, se utilizaron solventes no acuosos (glicerol, etilenglicol, dimetil sulfóxido) para obtener nanotubos más largos [21, 22] con un buen grado de reproducibilidad.

La anodización electroquímica se ha llevado a cabo preferencialmente a alto potencial. Algunos trabajos sobre anodización a bajo potencial fueron reportados por Schmuki [23], por lo que sigue siendo un campo promisorio debido a los cortos tiempos de anodización y los bajos potenciales aplicados.

Tabla2. Desarrollo del TiO₂ por anodización electroquímica

| <i>Generación</i> | <i>Potencial (V)</i> | <i>Tiempo (h)</i> | <i>Electrolito</i> | <i>Geometría</i> | <i>Dimensiones(nm)</i> |
|-------------------|----------------------|-------------------|---|------------------------|------------------------|
| Primera (2001) | 1-5 10-20 | 1-5 | HF/H ₂ O HNO ₃ H ₃ PO ₄ | Nanoporos Nanotubos | Dp~20 L<200 |
| Segunda (2005) | 10-25 | 1-24 | KF, NaF/ H ₂ O | Nanotubos | Dp~30 L<1000 |
| Tercera (2007) | 30-100 | 5-20 | NH ₄ F/ EG, FA | Nanotubos | Dp<100 L<30000 |

Valores reportados en [24-25]

1.2 Celdas solares regenerativas

1.2.1. Nanoestructuras en celda solar sensibilizadas con tintes (DSSC)

Las primeras celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas con tinte presentaban bajos valores de eficiencia debido principalmente a la pobre absorción de radiación solar de una monocapa de tinte sobre una superficie compacta, debido al uso de nanopartículas de TiO₂, Gratzel logró obtener una eficiencia del 7% en 1991[26]. Actualmente estas celdas reportan eficiencias del 13%[27], por una mayor comprensión de los procesos involucrados en el funcionamiento de DSSC, así como por los avances en la elaboración de tintes, el control de la morfología para una mayor inyección de carga, transporte y colección electrónica, además de la introducción o empleo de nuevos electrolitos y pares redox.

Dentro de las estrategias propuestas para mejorar el transporte electrónico se encuentra el uso de nanoestructuras 1D, las cuales proveen caminos directos hacia el sustrato conductor. Más aún, los altos valores en coeficientes de difusión electrónica [28] respecto a las estructuras con nanopartículas garantizan una mayor movilidad, colectándose de manera más eficiente.

En los primeros trabajos reportados de DSSC, utilizando nanotubos de TiO_2 , los valores de eficiencia eran bajos del 3% [29]. Esta disminución fue consecuencia de una menor área superficial (respecto a las NP) para la absorción de moléculas de tinte. Las estrategias comunes para tener alta movilidad electrónica y gran área superficial fue la combinación de nanoestructuras 1D con nanopartículas, en donde la concentración de NT [30] juega un papel fundamental en el transporte electrónico. Aun así, se reportó una baja absorción de luz debido a que el tinte adsorbido en estas estructuras está a nivel de monocapa. Se sugiere utilizar sensibilizadores con altos coeficientes de absorción (semiconductores) para compensar la disminución en el área superficial de los NT con respecto a las NP. Otra propuesta interesante ha sido el uso de estructuras jerárquicas 3D altamente porosas. Kim [31] obtuvo esferas de TiO_2 altamente porosas por el método solvotérmico, con un área superficial de $117 \text{ m}^2/\text{g}$ logrando mejorar el rendimiento de celda en hasta $\sim 10\%$. Otra clase de sistemas jerárquicos se obtuvieron por el método de plantilla (*blackbones*), en los cuales se puede controlar la morfología porosa y sus dimensiones; este tipo de estructuras mantienen conectados a las NP de TiO_2 conservando grandes poros que mejoraran la difusión del electrolito. Los diferentes diseños en estructuras proporcionan un aprovechamiento y continuo mejoramiento de las celdas de unión líquida.

1.2.2. Celda solar sensibilizada con semiconductor SSSC

A diferencia de las celdas solares con heterouniones *p-n*, en estas celdas los campos electrostáticos no son significativos en la separación de carga [32]. Los principales procesos involucrados en su funcionamiento se muestran en la Figura 1.2: i) generación por electrón-hueco, ii) inyección y colección electrónica, iii) inyección de huecos, iv) regeneración y difusión del electrolito. La iluminación de la celda permite la inyección de electrones y la concentración de electrones en el TiO_2 , lo que origina que su concentración aumente y desplace el nivel de Fermi hacia la banda de conducción BC del semiconductor. El potencial E_{redox} permanece sin cambios significativos durante la iluminación y bajo condiciones de circuito abierto, la diferencia ($E_{\text{F}} - E_{\text{redox}}$) determina el fotovoltaje de la celda.

Algunos de los elementos a considerar en el diseño de SSSC son: la estructura del óxido de titanio, las propiedades ópticas y electrónicas del sensibilizador, el electrolito y el contraelectrodo (regeneración electrolito). Los temas actuales de investigación en SSSC

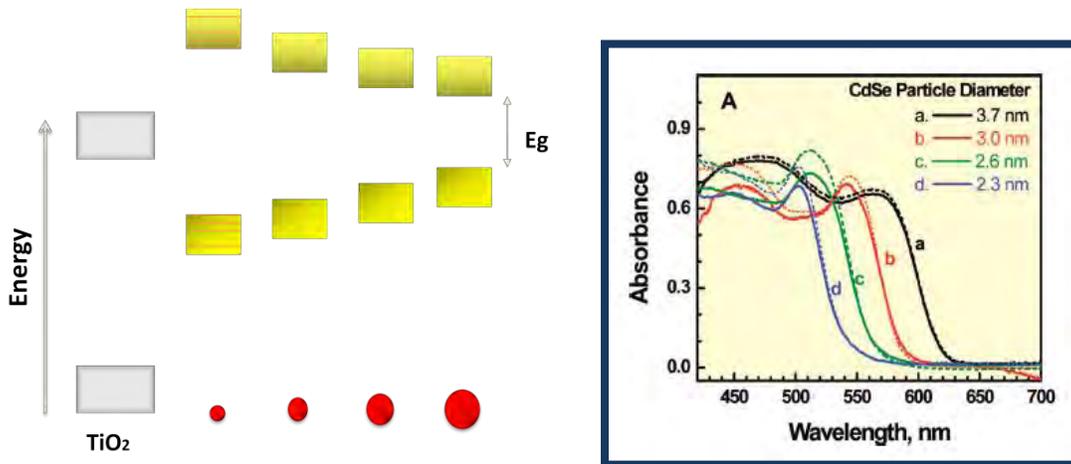


Figura 1.3. Cambio de la brecha de energía E_g respecto al tamaño de partícula. A) Espectro de absorción respecto al tamaño de partícula. Imagen ref [34]

Semiconductores en forma de puntos cuánticos (QD) como CdS, PbS, Ag_2S , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 [37] han sido depositados sobre TiO_2 NP mediante diferentes rutas de síntesis (Figura 1.4). Por *drop casting* y *spin coating*, una cantidad conocida de suspensión coloidal QD se coloca sobre el TiO_2 NP. Asimismo, en el depósito por baño químico (BQ) y en el método de reacción secuencial por absorción de una capa iónica superficial (SILAR), los precursores en solución reaccionan en la superficie del óxido y el crecimiento se controla por el tiempo de reacción o temperatura de síntesis (en BQ), así como por el número de ciclos (en SILAR). En el depósito electroforético se aplica una diferencia de potencial DC entre dos electrodos inmersos en una solución de QD, las partículas cargadas se dirigen hacia el electrodo de interés que contiene el óxido. Por último, también se pueden anclar partículas de QD a la superficie del óxido mediante ligandos con la ventaja que se puede ser selectivo en el tamaño de partícula.

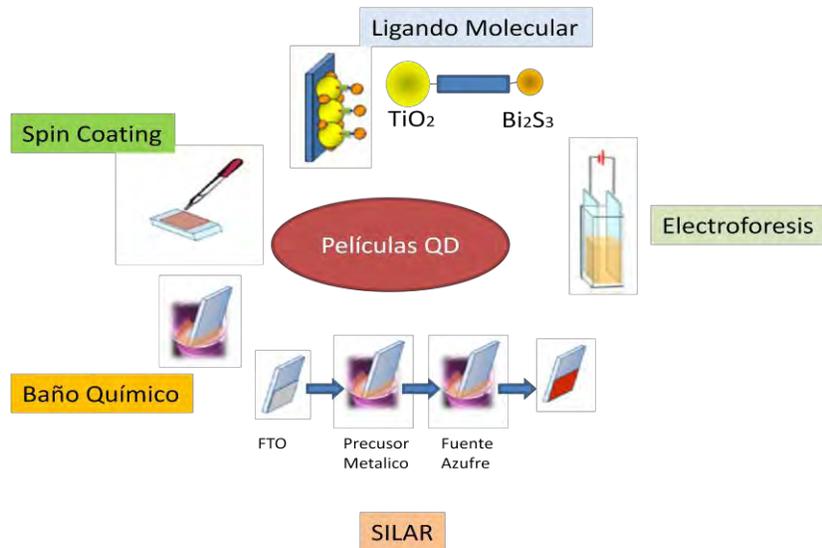


Figura 1.4. Esquema de diferentes métodos de depósito de QD. Incluyen *spin coating*, depósito por baño químico, SILAR, electroforesis y ligando molecular bifuncional. Referencia [36].

Estudios recientes revelan que la co-sensibilización de dos o más semiconductores QD, por ejemplo CdSe/CdS [38] y PbS/CdS[39], incrementa la eficiencia de las celdas solares a causa principalmente de un mejor aprovechamiento en la absorción de la luz solar. Asimismo, el pos depósito de ZnS en QDSSC mejora la eficiencia de estas celdas debido principalmente a dos procesos: por el bloqueo de los electrones del TiO₂ hacia el electrolito y por la pasivación de estados superficiales en los QD.

Otro tema amplio y con nuevas directrices en QDSSC son los tratamientos superficiales con la finalidad de reducir la recombinación en la interface semiconductor/electrolito. El objetivo de la pasivación orgánica / inorgánica [40] es minimizar el espacio entre partículas para mejorar el transporte de portadores y disminuir el número de defectos causantes de la recombinación. En CdS, CdS/ZnS y PbS, se han reportado incrementos en la eficiencia con grupos amina y tioles [41] debido a la disminución de la velocidad de recombinación. La doble pasivación con etanditiol (EDT) también registró una eficiencia de 4.65% para PbS/CdS/ZnS; esto es un incremento de más de 10% con respecto al record anterior del 4%.

1.2.3 TiO₂ 1D sensibilizado con semiconductores

La investigación de diferentes nanoestructuras de TiO₂ es constante, ya que se busca mitigar las limitaciones físicas en celdas solares. Los materiales 1D tienen una alta relación superficie/volumen y su uso en SSSC (Figura 1.5) tiene como finalidad mejorar la movilidad y transporte de portadores de carga. Ésta está determinada por la densidad de fronteras de grano y estados superficiales que promueven la recombinación. El TiO₂ 1D provee caminos cortos de transporte electrónico minimizando la recombinación [42]. Estudios importantes en TiO₂ NT /CdS QD describen el acoplamiento del TiO₂ NT/QD y evidencian la direccionalidad de la cargas [43].



Figura 1.5. Esquema de diferentes nanoestructuras del TiO₂ en celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos semiconductores.

A pesar de las ventajas que presentan los materiales unidimensionales en SSSC, sólo se han alcanzado eficiencias de celda de alrededor del 2% [44]. Asimismo, se ha explorado el dopado de TiO₂ con metales (Nb) y no metales (C, S, N), con el objetivo de reducir la brecha de energía y mejorar la absorción óptica en el espectro visible [45-47]. La incorporación de barreras bloqueadoras de ZnO para reducir la recombinación en la interface semiconductor/electrolito [48], lo cual ha incrementado la eficiencia hasta 4%. También se ha investigado la optimización de BQ en nanoclusters de CdSe [49]. Se han estudiado diferentes contraelectrodos y para el sistema TiO₂NT/CdSe se ha demostrado que el Cu₂S [50] se desempeña como un mejor regenerador del electrolito de polisulfuros, mejorando el factor de llenado en comparación con contraelectrodos de platino. Se observa también que la co-sensibilización con CdS/CdSe [51] aumenta la absorción, pues ésta depende de la dirección de la iluminación (lado del photoanodo “front side” y por el contraelectrodo “back side”), dado que las pérdidas en eficiencia son del 50% por la absorción del electrolito. La utilización de ZnS y CuInS₂ como barrera bloqueadora y co-

sensibilizador en TiO₂ NT/CdS también se ha reportado que mejora la respuesta electroquímica extendiendo su espectro de absorción en el visible y con eficiencias de fotoelectrodo del 7% [52].

Aunque los avances reportados en QDSSC son importantes, el problema común con los sensibilizadores es su toxicidad, obligando a continuar el estudio de semiconductores menos contaminantes. El Bi₂S₃ tiene propiedades interesantes para ser utilizado como sensibilizador: brecha de energía entre 1.2-1.7 eV y alto coeficiente de absorción de 10⁻⁴ cm⁻¹[53]. La baja estabilidad del Bi₂S₃ en electrolitos acuosos fue reportada por Vogel [35] hace algunas décadas. La estabilidad depende del método de preparación o depósito del Bi₂S₃ y del pH del electrolito. Peter [54] demostró que con el electrolito de Na₂S y diferente síntesis de Bi₂S₃, el material no muestra problemas de estabilidad. Propone corrimientos del potencial de banda plana hacia potenciales más negativos por la presencia de iones sulfuro y cambios en el dipolo superficial de los iones adsorbidos, obteniendo una mejor inyección electrónica del Bi₂S₃ hacia TiO₂.

1.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica IS

Existe una gran variedad de técnicas que permiten describir el comportamiento de una interfaz sólido-líquido. Éstas introducen una perturbación al sistema (corriente, potencial) llevando al sistema fuera del equilibrio y provocando una respuesta eléctrica. En Impedancia electroquímica se establece un potencial DC y se aplica una pequeña perturbación AC a diferentes frecuencias: la respuesta es una corriente AC. Con estos parámetros se calcula los valores de impedancia para sistemas pseudo-lineales aplicando una relación análoga a la ley de Ohm (ecuación 1), donde Z es la impedancia electroquímica, E_t el potencial de excitación a un tiempo t , e I_t corriente AC como señal de respuesta. Los valores de impedancia pueden ser representados en un plano complejo con componentes real Z' e imaginario Z'' , donde $j = \sqrt{-1}$.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = Z' + jZ'' \quad (1)$$

Los valores se obtienen a diferentes frecuencias y a medida que se incrementa Z' el valor de frecuencias disminuye; en puntos cercanos a $Z'=0$ las capacitancias pueden ser consideradas en corto circuito (Figura 1.6).

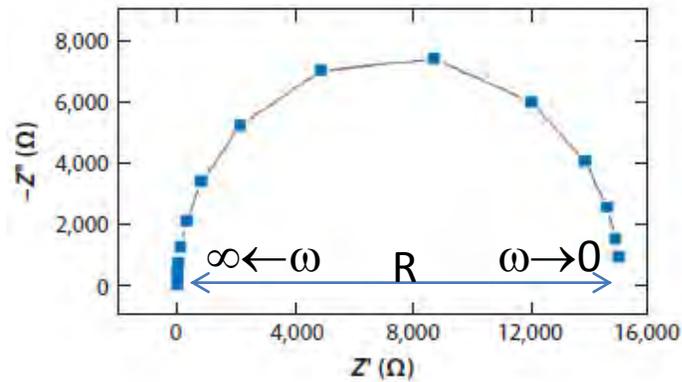


Figura 1.6. Espectro de impedancia a diferentes frecuencias.

IS es un método que permite analizar separadamente los diferentes fenómenos presentes en dispositivos. Los datos se ajustan empleando un circuito eléctrico equivalente. Este proceso permite obtener importantes parámetros al correlacionar los elementos eléctricos con procesos fisicoquímicos en los materiales. El modelo de línea de transmisión desarrollado por Bisquert [55], ha sido aplicado satisfactoriamente a celdas DSSC y SSSC. El modelo desarrollado en una celda de dos electrodos se presenta en la Figura 1.7. La interpretación de los diferentes elementos se da a continuación:

R_s : resistencia al transporte de electrones en el sustrato colector (TCO)

$R_{tr}=r_{tr} L$ (L espesor del TiO_2), resistencia al transporte de electrones en el TiO_2 relacionada con el recíproco de la conductividad electrónica σ en el TiO_2 .

$R_{rec}=r_r L$, resistencia de recombinación r_r , resistencia a la transferencia de carga en la interface TiO_2 /electrolito; relacionado a la recombinación de electrones en el TiO_2 con especies aceptoras en el electrolito. R_{rec} es inversamente proporcional a la tasa de recombinación y a la densidad de electrones en el TiO_2 .

$C_{\mu}=c_{\mu}/L$, capacitancia química que describe cambios en la densidad electrónica como función del nivel de Fermi; proporciona información de la distribución de estados en la brecha de energía y la posición de la banda de conducción del TiO_2 .

Z_d : impedancia de difusión de las especies redox en el electrolito.

R_{ce} : representa la resistencia a la transferencia de carga en la interface contraelectrodo/electrolito, y C_{ce} es la capacitancia interfacial en la misma interface.

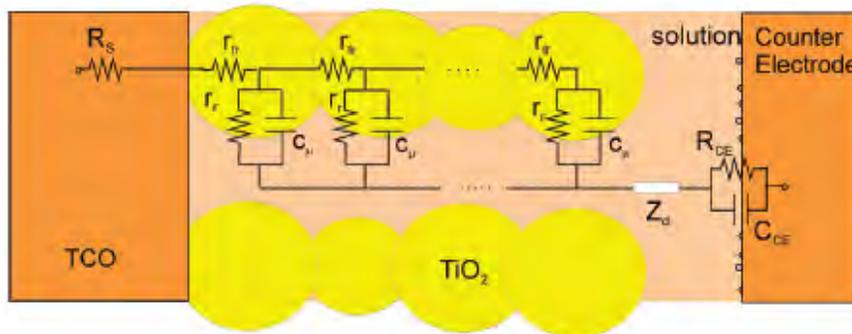
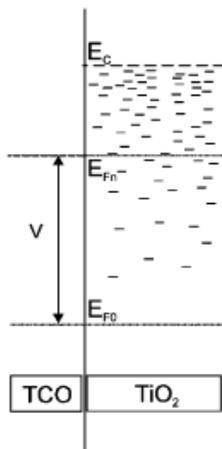


Figura 1.7. Modelo de línea de transmisión para celdas solares.

Este modelo de IS permite una correlación entre el espectro de impedancia y los procesos físicos, permitiendo distinguir separadamente cada efecto.

1.3.1 Capacitancia química

La capacitancia química es proporcional a la derivada de la densidad de electrones n en el TiO_2 respecto al nivel de Fermi, E_F (ecuación 2) [56].



$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} = e^2 \frac{\partial n}{\partial E_F} \quad (2)$$

Donde e es la carga del electrón, y la densidad de electrones depende del nivel de Fermi (Figura 1.8)

Figura 1.8. Esquema de la Densidad electrónica en TiO_2

$$n = n_0 e^{\alpha(E_{Fn} - E_{F0})/k_B T} \quad (3)$$

donde $k_B T$ es la constante de Boltzmann, T la temperatura, E_{F0} la posición del nivel de Fermi en equilibrio y α una constante de acuerdo a la densidad de estados localizados en la brecha de energía.

A cierto potencial, la capacitancia química asociada con la población electrónica es más grande que la capacitancia Helmholtz (capacitancia sustrato/solución) y domina la capacitancia del semiconductor.

1.3.2 IS en celdas de dos electrodos

Un parametro importante que afecta el rendimiento de una celda solar son las resistencia en serie, deteriorando el factor de llenado y la fotocorriente del dispositivo. En una celda solar de dos electrodos se encuentran muchas contribuciones a esta resistencia: contraelectrodo, electrolito y contactos. $R_{serie} = R_{ce} + R_d + R_s$. Todas estas resistencias se determinan a partir de los espectros de impedancia. (Figura 1.9)

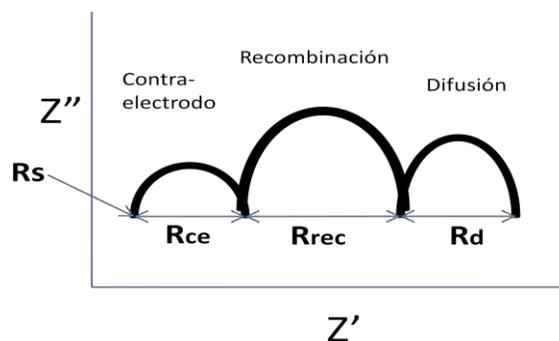


Figura 1.9. IS determinación de resistencias

Para que el voltaje sea proporcional al cambio del nivel de Fermi del TiO_2 en celdas de dos electrodos $V_F = (E_F - E_{F0})/q$, debe de sustraerse el efecto de caídas de potencial por las resistencias en serie; $V_F = V_{app} - V_{serie}$. Donde V_{app} es el potencial aplicado y $V_{serie} = J (R_{serie})$.

Por otro lado, el tiempo de vida del electrón τ_n es un parámetro importante para determinar la dinámica de recombinación en estos dispositivos. Se considera una población electrónica n en un volumen determinado y la velocidad de recombinación es U_n , el tiempo de vida [57] se define como $\tau_n = -n/U_n(n)$, para recombinación lineal $U_n = K_r n$ donde K_r es una constante y por lo tanto $\tau_n = 1/K_r$. Mediante IS se puede obtener tiempo de vida multiplicando la capacitancia química C_μ por la resistencia de recombinación R_{rec} , lo que permite describir su dependencia con el potencial.

$$\tau_n = R_{rec}C_\mu = \frac{1}{K_r} \quad (4)$$

Referencias

- [1] P. Harrison. Quantum wells, wires and dots. *John Wiley and Sons*. **2001**, England, 213.
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [3] L. Miao; S. Tanemura; S. Toh; K. Kaneko; M. Tanemura. Fabrication, characterization and Raman study of anatase TiO₂ nanorods by a heating sol-gel template process. *Cryst. Growth* **2004**, 264, 246
- [4] B. Liu; E.S. Aydil. Growth of oriented single crystalline rutile TiO₂ Nanorods on transparent conducting substrates for dye sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3985-3990.
- [5] N.G. Park; J. Lagemaat; J. Frank. Comparison of dye sensitized rutile and anatase based TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8989-8994.
- [6] S. Pavasupree; S. Ngamsinlapasathian; N. Nakajima; Y. Suzuki; S. Yoshikawa; Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye sensitized solar cells performance of nanorods/nanoparticles with mesoporous structure. *J. Photochem. and Photobiol. A Chem.* **2006**, 184, 163-169.
- [7] O. A. Jaramillo; R. Raman; M.E. Rincón. Effect of the nucleation on TiO₂ nanoflowers growth via solvothermal synthesis. *MRS proceeding* **2012**, 14, 79.
- [8] J. Wu; X. Lu; L. Zhang; F. Huang; F. Xu. Dielectric constant controlled solvothermal synthesis of a TiO₂ with tunable crystallinity: a strategy for solvent selection. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 19, 2789-2795.
- [9] X. Shen; J. Zhang; B. Tian. Facile tailoring of titanate nanostructures at low alkaline concentration by a solvothermal route. *J. Mater. Sci.* **2012**, 47, 3855-3866.
- [10] J. Yu; Y. Su; B. Cheng; M. Zhou. Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. *J. Molecular Catalysis A: Chem.* **2006**, 258, 104-112.
- [11] J. M. Macak; H. Tsuchiya; A. Ghicov; K. Yasuda; R. Hahn; S. Bauer; P. Schmuki. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Solid State Mater. Sci.* **2007**, 11, 3–18.
- [12] I. Sieber; H. Hildebrand; A. Friedrich; P. Schmuki. Formation of self organized niobium porous on niobium. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 97–100.
- [13] I. Sieber; P. Schmuki. Porous tantalum oxide prepared by electrochemical anodic oxidation: *J. Electrochem Soc* **2005**, 152, C639–C644.
- [14] N.R. De Tacconi; C.R. Chenthamarakshan ; G. Yogeewaran; A. Watcharenwong; R.S. De Zoysa; N.A. Basit; K. Rajeshwar. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25347–25355.
- [15] W. J. Lee; W. H. Smyrl. Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application. *J. Curr. Appl. Phys.* **2008**, 8, 818–821.

- [16] V. Zwillig; E. Darque-Ceretti; A. Boutry-Forveille; D. David; M. Y. Perrin; M. Aucouturier. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V allow. *J. Surf. Interface Anal* **1999**, 27, 629–637.
- [17] D. Gong; C.A. Grimes; O.K. Varghese; Z. Chen; E.C. Dickey. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 3331–3334
- [18] J. M. Macak; H. Tsuchiya; L. Taveira; S. Aldabergerova; P. Schmuki. Smooth anodic TiO₂ nanotubes *Angew Chem. Int.* **2005**, 44, 7463–7465.
- [19] N.K. Allam; C.A. Grimes. Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 1468–1475.
- [20] H.E. Prakasam; K. Shankar; M. Paulose; C.A. Grimes. A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7235–7241.
- [21] J. M. Macak; P. Schmuki. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochim Acta* **2006**, 52, 1258–1264.
- [22] M. Paulose; H.E. Prakasam; O.K. Varghese; L. Peng; K.C. Popat; G.K. Mor; C.A. Grimes. TiO₂ nanotubes arrays of 1000 μm length by anodization on titanium foil: phenol red diffusion. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14992–14997.
- [23] S. Bauer; S. Kleber; P. Schmuki. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. *Electrochem. Comm.* **2006**, 8, 1321–1325.
- [24] C.A. Grimes; G.K. Mor. TiO₂ nanotube arrays synthesis properties and applications. New York **2009**, Springer.
- [25] P. Roy; S. Berger; P. Schmuki. TiO₂ nanotube synthesis and applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2904-2939.
- [26] B. O'Regan; M. Gratzel. A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature.* **1991**, 353, 737-740.
- [27] A. Yella. Porphyrin- sensitized solar cells with cobalt (II/III) based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science* **2011**, 334, 629-634.
- [28] J. Macaira; L. Andrade; A. Mendes. Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 27, 334-349.
- [29] T. S. Kang. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes arrays and their use in dye sensitized solar cells. *Nano Letters* **2009**, 9, 601-607.
- [30] P. Zhong. Charge transport and recombination in dye sensitized solar cells based on hybrid films of TiO₂ particles/TiO₂ nanotubes *J. Allows and Compounds* **2011**, 509, 7808-13.
- [31] Y. Kim. Formation of highly efficient dye-sensitized solar cells by hierarchical pore generation with nanoporous TiO₂ spheres. *Advanced Materials* **2009**, 21, 3668-73.

- [32] G. Hodes. Comparison of dye and semiconductor sensitized porous nanocrystalline liquid junction solar cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17778-17787
- [33] L.M. Peter; K G. Wijayantha; D.J. Riley; J. P. Waggett; Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi₂S₃ nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8378-8381.
- [34] A. Zaban; S. Ferrere; J. Sprague; B. A. Gregg. pH dependent redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 55-57.
- [35] M.D. Archer; A. Nozik. Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion. Imperial College **2009**.
- [36] P.V. Kamat. Quantum dot solar cells semiconductor. nanocrystals as light harvesters. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18737-18753..
- [37] R. Vogel; P. Hoyer; H. Weller. Quantum sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide bandgap semiconductors. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3183-3184.
- [38] Y. Lai; Z. Lin; D. Zheng; L. Chi; R. Du; C. Lin. CdSe/CdS quantum dots co-sensitizer nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells. *Electrochimica Acta* **2012**, 79, 175-181.
- [39] V. González-Pedro; C. Sima; G. Marzari; P. Boix; S. Giménez; T. Dittrich; I. Morá Seró. High performance PbS quantum dot sensitized solar cells exceeding 4% efficiency: the role of metal precursors in the electron injection and charge separation. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 13835-13843.
- [40] J. Tang; K.W. Kemp; S. Hoogland; K.S. Jeong; H. Liu; L. Levina; M. Furukawa; X. Wang; R. Debnath; D. Cha; K.W. Chow; A. Fischer; A. Amassian; J.B. Asbury; E.H. Sargent. Colloidal quantum dots photovoltaics using atomic ligand passivation. *Nature Materials* **2011**, 10, 765-761.
- [41] M. Solis de la Fuente; R.S. Sánchez; V. González-Pedro; P. Boix; S.G. Mhaisalkar; M.E. Rincón, J. Bisquert; I. Morá Seró. Effect of organic and inorganic passivation in quantum dot sensitized solar cells. *J. Chem. Phys. Lett.* **2013**, 4, 1519-1525.
- [42] D.R. Baker; P.V. Kamat. Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 805–811.
- [43] C. Dong; X. Li; J. Qi. First-principles investigation on electronic properties of quantum dot-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20307-20315.
- [44] Z. Tachan; M. Shalom; I. Hod; S. Ruhle; S. Tirosh; A. Zaban; PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide based quantum dot solar cells. *J. Phys. Chem C* **2011**, 115, 6162-6166.
- [45] M. Yang; D. Kim; H.J. Jha; K. Lee; J. Paul; P. Schmuki. Nb doping of TiO₂ nanotubes for an enhanced efficiency of dye sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2031-2034.

- [46] R. Long; Y. Dai; B. Huang. Fullerene interfaced with a TiO₂ (110) surface may not form an efficient photovoltaic heterojunction: first principles investigation of electronic structures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**,4, 579-582.
- [47] X. Tang; D. Li. Sulfur doped highly ordered TiO₂ nanotubular arrays with visible light response. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5405-5409.
- [48] C. Chen; Y. Xie; G. Ali; S.Y. Yoo; S.O. Cho. Improved conversion efficiency of CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotube arrays using ZnO energy barrier layer. *Nanotechnology* **2011**, 22, 015202.
- [49] M.F. Hossain; S. Biswas; Z.H. Zhang; T. Takahashi. Bubble like CdSe nanoclusters sensitized TiO₂ nanotube arrays for improvement in solar cells. *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.* **2011**, 217, 68-75
- [50] Q Shen; A. Yamada; S. Tamura; T. Toyoda. CdSe quantum dot sensitized solar cells employing TiO₂ nanotubes working electrode and Cu₂S counter-electrode. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 123107.
- [51] X. F. Guan; S.Q. Huang; Q.X. Zhang; X. Shen; H.C. Sun; D.M. Li; Y.H. Luo; R.C. Yu; Q. B. Meng. Front side illuminated CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells based on titania nanotube arrays. *Nanotechnology* **2011**, 22, 465402.
- [52] C. Chen; G. Ali; S.H. Yoo; J. M. Kum; S.O. Cho. Improved conversion efficiency of CdS quantum dot sensitized TiO₂ nanotubes arrays using CuInS₂ as a co-sensitizer and an energy barrier layer. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 16430.
- [53] S. Mahmoud; A.H. Eid; H. Omar. Optical characteristics of bismuth sulfide (Bi₂S₃) thin film. *Fizika A* **1997**, 6, 111–120.
- [54] L.M. Peter; K G. Wijayantha; D.J. Riley; J.P. Waggett. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi₂S₃ nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8378-8381.
- [55] Q. Wang; S. Ito; M. Gratzel; F. Fabregat-Santiago; I. Mora-Seró; J. Bisquert; T. Bessho; H. Imai. Characteristics of high efficiency solar cells dye sensitized solar cells. *J. Phys. Chem B.* **2006**,110, 25210-25221.
- [56] F. Fabregat-Santiago; H. Randriamahazaka; A. Zaban; J. García-Cañadas; G. García Belmonte; J. Bisquert. Chemical Capacitance of nanoporous- nanocrystalline TiO₂ in room temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1827-1833.
- [57] J. Bisquert; F. Fabregat-Santiago; I. Mora-Seró; G. García-Belmonte; S. Gimenez. Electron life time in dye sensitized solar cells : theory and interpretation of measurements. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 17278-17290.

Capítulo II

Metodología experimental

Todos los reactivos contaron con un alto grado de pureza. La elaboración de películas: TiO₂ compactas, TiO₂ 1-D y su sensibilización con Bi₂S₃ se detalla, así como los equipos empleados para la caracterización estructural, óptica y electroquímica, además de algunos conceptos empleados en este trabajo.

Materiales

- ❖ Acetona (CH₃COCH₃), *Sigma Aldrich (99.5%)*
- ❖ Ácido clorhídrico (HCl), *J.T. Baker (36-38% wt)*
- ❖ Dióxido de titanio(TiO₂), *Degussa P25*
- ❖ Etanol (CH₃CH₂OH), *Fermont (99.9%)*
- ❖ Etilenglicol (C₂H₆O₂), *Sigma Aldrich (98%)*
- ❖ Fluoruro de amonio (NH₄F), *Sigma Aldrich (98%)*
- ❖ Hidróxido de sodio (NaOH), *Riedel deHaen (99%)*
- ❖ Isopropanol (CH₃CHOHCH₃), *Sigma Aldrich (97%)*
- ❖ Isopropóxido de titanio (Ti [OCH(CH₃)₂]₄), *Sigma Aldrich (97%)*
- ❖ Lámina de titanio, espesor 0.127 mm, *Sigma Aldrich (99.7%)*
- ❖ Nitrato de bismuto (BiN₃O₉), *Sigma Aldrich (98%)*
- ❖ Tioacetamida (CH₃CSNH₂), *Sigma Aldrich (98%)*
- ❖ Trietanolamina(CH₂CH₂OH₃N), *Sigma Aldrich (98%)*

2.1.1 Síntesis sol-gel

Las películas de óxido de titanio se prepararon por inmersiones sucesivas (dip-coating) en soluciones de sol-gel. Para la preparación de la solución, se mezclaron 8 ml de isopropóxido de titanio con 84 ml de 2-propanol y se agregó 8 ml de ácido clorhídrico. La solución fue agitada durante 30 min a temperatura ambiente, con un tiempo de envejecimiento de 5 días. Dentro de la solución envejecida se sumergieron sustratos de vidrio y vidrio conductor (ITO, In_2O_3 : Sn) a una velocidad controlada de 30 mm/seg con un tiempo en solución de 5 segundos. Se realizaron 15 inmersiones, con una temperatura de horneado de 450°C en cada inmersión por 5 minutos (secado y densificación del gel) y posteriormente 550°C durante una hora; mediante este procedimiento el espesor obtenido fue de 400nm (Figura 2.1).

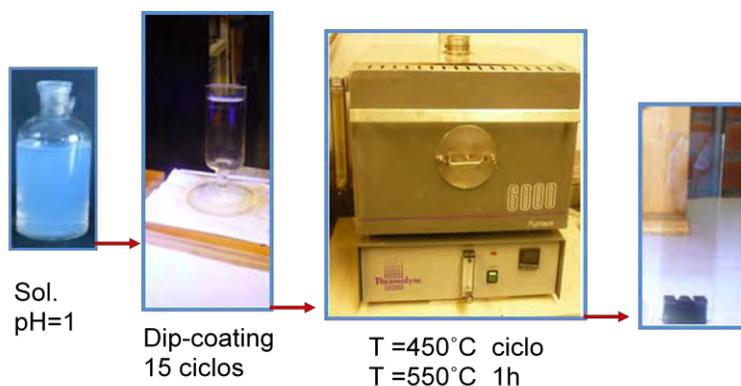


Figura 2.1. Esquema del procedimiento para la obtención de películas TiO_2 sol gel

2.1.2 Síntesis solvotérmica

Las películas de TiO_2 por síntesis solvotérmica se obtuvieron por el método reportado en la ref. [1], utilizando como sustrato una lámina de titanio, la cual se sumergió en una mezcla de etanol, propanol y acetona de idénticas proporciones y llevada al baño ultrasónico durante 30 min. Se preparó una dispersión de 1g de TiO_2 Degussa en 20 g de agua destilada y después de 5 min de sonificación, la suspensión se centrifugó a 1000 rpm durante 1 minuto para remover las partículas grandes; con el sobrenadante y mediante *dip-coating* se

depositaron nanopartículas de TiO_2 sobre la placa de titanio (Figura 2.2). La placa de titanio con las nanopartículas nucleadoras se trasladaron a una autoclave que contenía una solución 10 M NaOH y se trataron durante 6 horas a una temperatura de 150°C . Las películas se lavaron con agua destilada y se hornearon a 450°C durante una hora.



Figura 2.2. Procedimiento para obtención de películas TiO_2 1-D por el método solvotérmico

2.1.3 Síntesis por anodización electroquímica

Los electrodos de TiO_2 obtenidos a alto potencial se fabricaron para la presente tesis doctoral, pero los obtenidos por oxidación anódica a bajo potencial fueron proporcionados por otro estudiante; su procedimiento es detallado a continuación.

Bajo Potencial

Para la obtención de arreglos nanoporosos de TiO_2 (síntesis S1) se siguió el procedimiento reportado en la ref. [2]. La placa de titanio se pulió mecánicamente a espejo con un área de exposición de 1 cm^2 . Se utilizó una celda convencional de tres electrodos, como auxiliar una malla de platino y como electrodo referencia Ag/AgCl (1M KCl). La solución se preparó con 0.3 % de ácido fluorhídrico (HF) en 1M de ácido fosfórico (H_2PO_4). El potencial aplicado fue de 1V por 2.5h. Las películas se lavaron con agua destilada y se hornearon a 450°C en una atmósfera de aire por 4 h.

En la síntesis S2 se aplicó el mismo procedimiento que en S1; sin embargo, el electrolito utilizado fue 0.3 % en peso HF + 1M H_2SO_4 y el tiempo de anodización se redujo a 2 h con un potencial aplicado de 3V.

Alto Potencial

Los arreglos de nanotubos se obtuvieron usando el procedimiento de la ref. [3] (síntesis S3); el electrolito no acuoso consistió de 0.25% en peso NH_4F + 1% de H_2O , en etilenglicol. Se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos como se muestra en la Figura 12. El titanio se pulió a espejo manualmente. Se aplicó un potencial de 50 V durante 8 horas, el lavado de las muestras fue con etanol y H_2O desionizada, el secado se realizó en un flujo de nitrógeno, posteriormente se aplicó un tratamiento térmico de 550°C durante 3 horas en una atmósfera de aire.

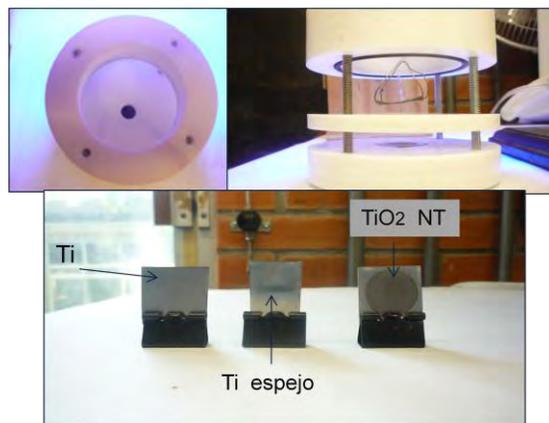


Figura 2.3. Reactor de teflón de dos electrodos para oxidación anódica, lámina de titanio, titanio pulido y nanotubos de óxido de titanio.

2.1.4 Electrodo TiO_2 NP

Película compacta. Se depositó una película de TiO_2 por medio de spray pirólisis sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, $8\Omega/\text{cm}$). La solución contenía 12 g de acetil-acetona, 12 g de isopropóxido de titanio y 16 g de etanol. Las películas se hornearon a 250°C por 30 min en una atmósfera de aire.

Películas porosas. Se depositó una película transparente de TiO_2 sobre la película compacta utilizando una pasta comercial DSL 18NR-T (20 nm de tamaño de partícula) por serigrafía, con espesor de $6\mu\text{m}$. Posteriormente y sobre esta película se depositó una capa opaca de TiO_2 (pasta WERO-4, 300-400 nm tamaño de partícula) empleando la misma técnica con

2 μm de espesor. El tratamiento térmico se llevó a cabo a 450°C por 1 h. La primera capa de TiO₂ (20 nm) proporcionó área superficial, mientras que la segunda capa (400nm) proporciona reflexiones múltiples de la luz.

2.1.5 Sensibilización Bi₂S₃

Para la sensibilización de las películas de TiO₂ con Bi₂S₃, se utilizó un baño químico conteniendo 0.5 M nitrato de bismuto/50% trietanolamina/1M tioacetamida en medio acuoso. Los depósitos se hicieron a temperatura ambiente y 5° C, a diferentes intervalos de tiempos. En los electrodos fabricados se monitoreó la temperatura cada 15 min y se usó aceite de silicio como aislante con la finalidad de mantener una temperatura constante. Los electrodos se lavaron con agua desionizada y se secaron con un flujo de nitrógeno.

El tratamiento térmico de los electrodos sensibilizados se realizó a 250° C por 30 min en nitrógeno a una presión de 300 millitorr. El procedimiento completo de sensibilización se muestra en la Figura 2.4.

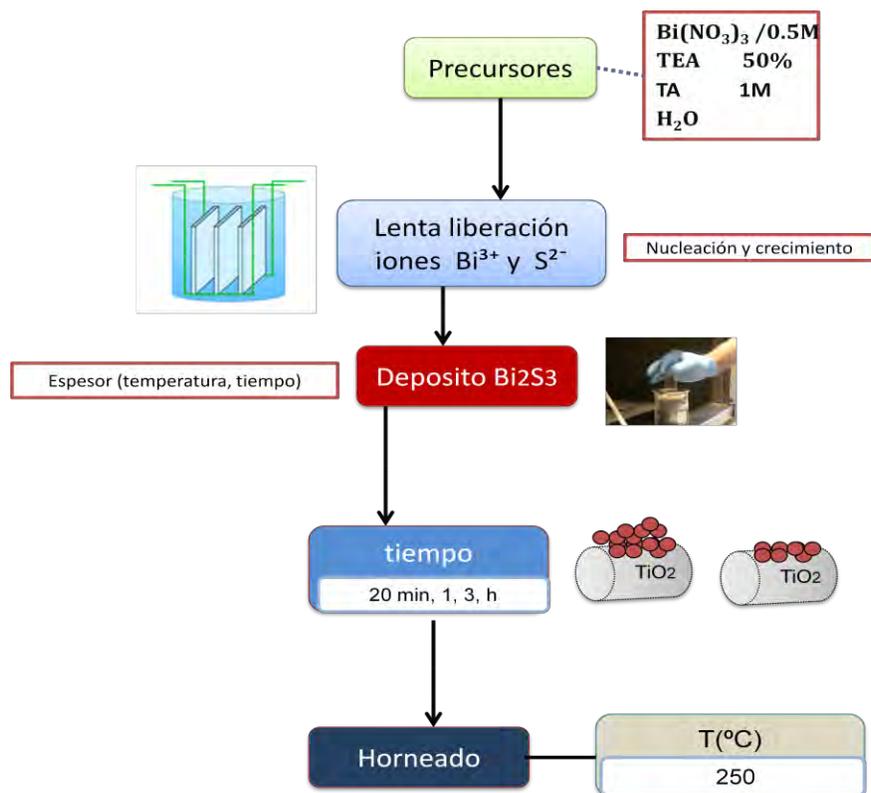


Figura 2.4. Procedimiento para la sensibilización de óxido de titanio con diferentes tiempos y temperatura de horneado.

2.1.6 Sensibilización PbS, CdS, ZnS

Los electrodos de TiO_2 se sensibilizaron con PbS y CdS QD mediante SILAR, con inmersión sucesiva de los electrodos de TiO_2 en diferentes soluciones. Para PbS se utilizó una solución de 0.02M Pb ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)₂/etanol y 0.02M Na_2S metanol/agua (50%v/v) con un ciclo de depósito. Para CdS la inmersión fue en 0.05M Cd ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)₂/etanol y 0.02M Na_2S metanol/agua (50%v/v) con 5 ciclos. Después de cada inmersión los electrodos se lavaron con el solvente de cada precursor para remover el exceso de material antes de la siguiente inmersión. El tiempo de inmersión fue 1 min/inmersión; finalmente los electrodos se lavaron con metanol.

Los electrodos sensibilizados se recubrieron con ZnS por inmersión en una solución acuosa de 0.1M Zn ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)₂ y 0.1M Na_2S completando dos ciclos; el lavado se hizo con agua desionizada después de cada inmersión.

2.1.7 Tratamiento superficial

Se utilizaron diferentes compuestos como agentes pasivadores: dimetilamina (DMA), etilendiamida (ETDA), etanditiol (EDT), ácido tioglicólico (TGA), ácido fórmico (FA), hexadecil cloruro de trimetilamonio (HTAC) y yoduro de tetrabutil amonio (TBAI) en solución 1.5 M, así como etanol anhidro como solvente. Los electrodos se sumergieron en las soluciones por 16 horas a temperatura ambiente.

2.1.8 Fabricación de celdas solares

Se ensamblaron prototipos de celda solar de 0.28 cm² de área usando Cu_2S como contraelectrodo, cinta adhesiva como espaciador y 10 μL de electrolito. Para el contraelectrodo se utilizó una lámina de latón inmersa en HCl concentrado a 80°C durante 30 min. Una gota de polisulfuro se depositó sobre la lámina hasta obtener una película negra de Cu_2S .

Electrolito para celdas

El electrolito consistió en una solución de polisulfuros (1M-S, 1M- Na_2S , 0.1 M- NaOH) preparado antes de cada medición.

2.2 Equipos y condiciones de caracterización.

Microscopía Electrónica de Barrido

Para la morfología superficial, distribución de poro y composición atómica se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo (FE SEM S5500) marca Hitachi de alta resolución (0.4 nm).

Espectroscopia UV/VIS

El espectro de reflectancia difusa se midió con un espectrofotómetro Shimadzu 3101-UV/VIS en el rango 240-800 nm a una velocidad de 200 nm/min.

Perfilómetro

Las mediciones de espesor de las películas compactas se obtuvieron con un equipo Alpha step 100, tamaño de punta 10 μ m sensibilidad 10 nm.

Voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (IS)

En las mediciones que se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos se utilizó grafito como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia, el área superficial del electrodo de trabajo fue de 1 cm². En celdas solares de dos electrodos se utilizó Cu₂S como contraelectrodo y área de 0.28 cm².

En CV se utilizó un sistema Gamry PC14 750 con una velocidad de barrido de 10 mV/s, mientras que para IS un sistema AUTOLAB (FRA-PGSTAT-101) con una señal de perturbación AC de 20 mV. Las condiciones de medición específicas se detallan en la Tabla 3

Tabla 3. Condiciones de medición en CV, IS

| Electrodo | Iluminación | Electrolito | Contraelectrodo |
|--|--|------------------------------------|-------------------|
| TiO ₂ (CV) TiO ₂ (IS) | Lámpara de Mercurio (Apex Arc 200W). Oscuridad Rango de frecuencia 1MHz-1Hz | 1M Na ₂ SO ₄ | Grafito |
| TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (CV) TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (IS) | Lámpara Tungsteno-Halógeno (QTH 100W). Oscuridad Rango de frecuencia 1MHz-0.1Hz | 0.25M polisulfuros | Grafito |
| TiO ₂ /CdS (CV) /PbS TiO ₂ /CdS (IS) /PbS | Simulador solar (1000W Xe, Newport) Oscuridad Rango de frecuencia 1MHz-0.1Hz | 0.25M polisulfuros | Cu ₂ S |

Eficiencia cuántica externa (EQE)

La eficiencia cuántica externa o IPCE (*Incident photon to electron conversion efficiency*) se define como la razón del número de electrones o huecos generados por la radiación monocromática entre el número de fotones incidentes en una área específica. Esta eficiencia siempre se mide bajo condiciones de corto circuito [4].

$$EQE = \frac{n_{electrones}(\lambda)}{n_{fotones}(\lambda)} = \frac{I_{sc}(\lambda)/e}{P_{in}(\lambda)/h\nu} = \frac{1240 I_{sc}(\lambda)[A/cm^2]}{\lambda (nm) P_{in}(\lambda)[W/cm^2]} \quad (1)$$

donde I_{sc} es la fotocorriente bajo iluminación monocromática λ con una intensidad P_{in} .

La medición se realizó en una celda de dos electrodos utilizando ITO como contraelectrodo. La iluminación la proporcionó una lámpara QTH Apex Illuminator 100W (Oriental 70528) acoplada a un monocromador (Oriental 95270), calibrada con un fotodiodo de silicio.

Eficiencia de conversión (η)

La eficiencia de conversión de energía solar a potencia eléctrica se define como la razón entre el punto de máxima potencia entregada sobre la radiación solar incidente.

$$\eta = \frac{I_{mp}V_{mp}}{P_i} \quad (2)$$

donde I_{mp} es la máxima densidad de fotocorriente entregada, V_{mp} el máximo fotovoltaje y P_i la potencia de luz incidente. La razón entre la máxima potencia generada y el producto de la densidad de fotocorriente a corto circuito I_{sc} con el voltaje a circuito abierto V_{oc} se conoce como el factor de llenado.

$$FF = \frac{I_{mp}V_{mp}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (3)$$

Reflectancia difusa

Para correlacionar las mediciones de reflectancia difusa con el coeficiente de absorción se utilizó la aproximación de Kubelka-Munk [5], la cual asume que la función de reemisión $f(R)$ es proporcional al coeficiente de absorción k e inversamente proporcional a la constante de dispersión (ecuación 4).

$$f(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4)$$

El modelo es vulnerable con materiales en polvo, al interpretarlo como un medio continuo; no toma en cuenta el espesor de la capa absorbidora (espesor infinitamente pequeño), por lo que existen desviaciones importantes con muestras débilmente absorbedoras; pero puede ser usado adecuadamente para interpretar tendencias de $f(R)$.

Sonda Kelvin de Barrido (SKP)

Utilizamos la sonda kelvin de barrido (SKP) para monitorear cambios en el potencial superficial V_s a través de diferencias observables en el potencial de contacto (CPD). El principio que utiliza el equipo para determinar esta diferencia se ilustra en la Figura 2.5. Se

asume que los materiales son eléctricamente neutros, sin campos eléctricos macroscópicos y con el mismo nivel de vacío E_ℓ (Fig. 2.5A). En contacto eléctrico, un flujo de carga equilibra los niveles de Fermi E_F de ambos materiales (Fig. 2.5B), creando una diferencia de potencial V_{CPD} , que es igual a la diferencia en funciones de trabajo de los dos materiales (ecuación 5).

$$eV_{CPD} = W_1 - W_2. \quad (5)$$

El CPD se determina por el método nulo, cuando un potencial DC externo de la misma magnitud es aplicado en sentido opuesto.

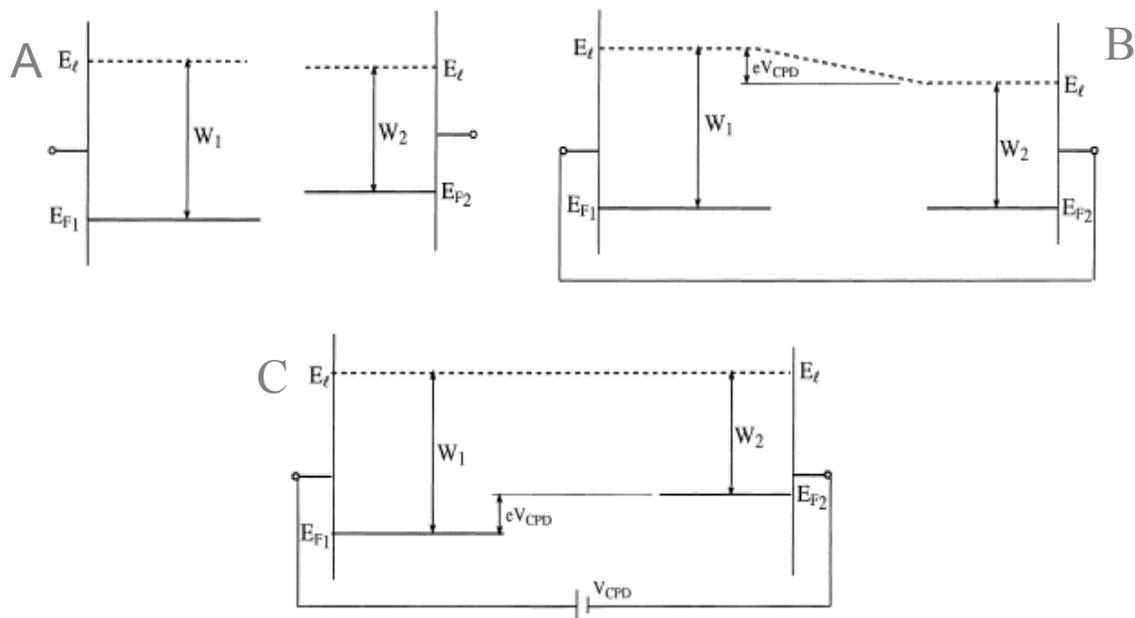


Figura 2.5. Principio de funcionamiento de la sonda kelvin A) Sin contacto eléctrico, B) En corto circuito C) Método nulo para la obtención de V_{CPD} . Ref. [6]

Las mediciones se realizaron con el microscopio electroquímico de barrido marca UNISCAN modelo 370, on punta de tungsteno de 500 micrómetros de diámetro. El sistema se calibró con grafito pirolítico altamente orientado HOPG, obteniendo una función de trabajo del tungsteno de 4.9eV. Las mediciones se realizaron en aire y a temperatura

ambiente. La distancia de la sonda a la muestra fue menor a 100 micrómetros en todas las mediciones.

Referencias

- [1] Z.R. Tian; J.A. Voigt; J. Liu; B. Mckenzie; H. Xu. Large oriented arrays and continuous films of TiO₂ based nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12384-12385.

- [2] W. Zhu-Mei; C. Yun-Xia; L. Yue-Ming; Z. Jian-Lin. Preparation and optical properties of TiO₂ nanotubes arrays by anodic oxidation method. *Adv. Mat. Res.* **2010**, 105, 363-366.

- [3] K. Shankar; G.K. Mor; H.E. Prakasam; S. Yoriya; M. Paulose; O.K. Varghese; C.A. Grimes. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* **2007**, 18, 065707.

- [4] P.V. Kamat. Quantum dot solar cells semiconductor. Nanocrystals as light harvesters. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18737-18753.

- [5] E. L. Simmons. Diffuse reflectance spectroscopy: comparison of the theories. *Applied Optics*, **1975**, 4, 1380-1386.

- [6] L. Kronik, Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment and applications. *Surface Science Reports* **1999**, 37, 1-206

Capítulo III

Óxido de Titanio 1D

En este capítulo se evaluaron los electrodos de TiO_2 realizados por distintas rutas de síntesis y se presentaron los estudios de microestructura y propiedades fotoelectroquímicas de los mismos, se usó la técnica de impedancia electroquímica para determinar los factores limitantes en los electrodos. Estos estudios nos permitieron elegir el método de crecimiento de la película de TiO_2 con las mejores características para su sensibilización.

3.1 Caracterización estructural

3.1.1 Microestructuras de TiO_2

Las diferencias estructurales de los electrodos derivadas de las condiciones de síntesis empleadas se presentan en la Figura 3.1. En A se muestra una película compacta de TiO_2 (400nm de espesor) agrietada debido a un enfriamiento no controlado. Los electrodos elaborados por el método solvotérmico se observan con nanoporos de tamaño irregular, con un diámetro promedio de 50 nm y espesor de película de 10 μm .

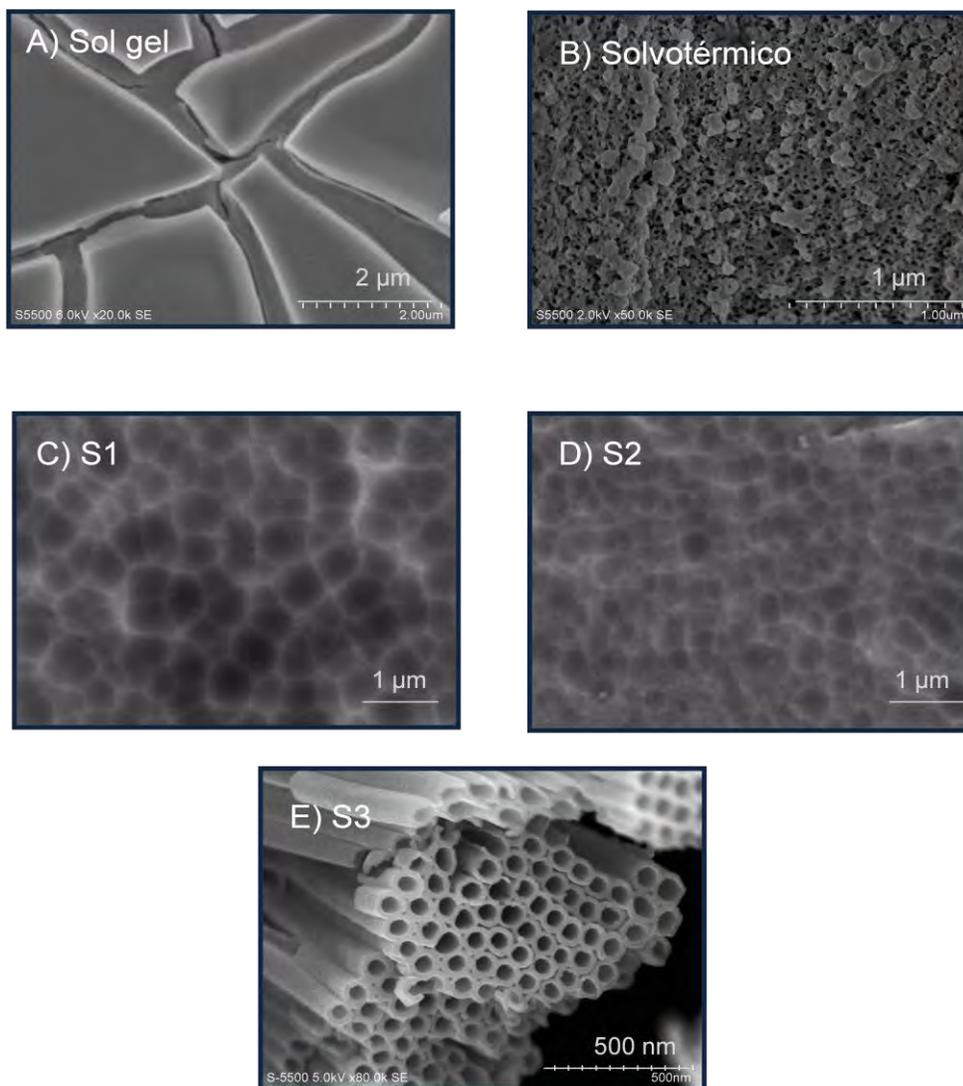


Figura 3.1. Micrografías de películas de TiO_2 elaborado por diversas rutas de síntesis: A) Sol gel, B) Solvotérmico, C-D) S1, S2 oxidación anódica bajo potencial con diferentes condiciones de síntesis y E) S3 oxidación anódica alto potencial.

En la Figura 3.1 (C, D) se muestran películas por anodización electroquímica a bajo potencial y la obtenida a alto potencial se muestra en la Figura 3.1 E. Aparentemente bajo nuestras condiciones de síntesis hay una disminución en el tamaño de poro respecto al potencial aplicado [S1 (1V/800nm), S2 (3V/500nm), y S3 (50V/100nm)], así como un incremento en la profundidad del nanotubo (1V/600nm, 3V/800nm, 50V/8 μm). Además del potencial de anodización, el diámetro de poro y la longitud están determinados por el pH de la solución. Un medio altamente ácido como HF promueve poros anchos comparado con el

NH₄F. La presencia de ácido fosfórico en la síntesis S1 actúa como buffer regulando la acidez en la interface metal/óxido.

3.2 Caracterización fotoelectroquímica

Mediante voltamperometría cíclica, utilizando como electrodo de trabajo una película compacta de TiO₂ sol-gel de 1cm² de área y con iluminación pulsada (Figura 3.2), se determinó el electrolito adecuado para la caracterización fotoelectroquímica. Las películas de TiO₂ se comportaron estables, es decir, la corriente en oscuridad cercana a cero en un amplio rango de potencial en los diferentes electrolitos utilizados. La fotocorriente y el potencial de banda plana (potencial más negativo en donde la fotocorriente es cero) fueron mayores con sulfuro de sodio. Sin embargo, en la mayoría de los estudios se utilizó Na₂SO₄ como electrolito de trabajo dado su frecuente empleo en la literatura, así como un posicionamiento de banda más adecuado a la sensibilización con Bi₂S₃.

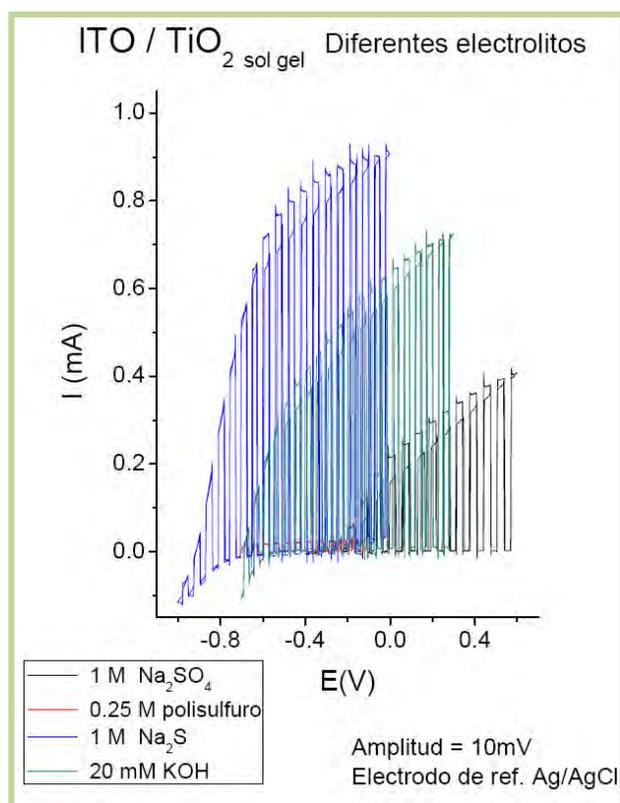


Figura 3.2. Curvas corriente – potencial en diferentes electrolitos películas compactas de TiO₂ obtenidas por sol gel. Iluminación de 100 mW/cm²

La comparación de las curvas voltamperométricas con iluminación pulsada de los electrodos elaborados por las diferentes rutas de síntesis se presentan en la Figura 3.3. La película compacta por sol-gel es la que presenta el mejor desempeño fotoelectroquímico (mayor fotocorriente, factor de llenado y estabilidad). Este desempeño contrasta con el del método solvotérmico, dónde la estabilidad de la película es razonable, pero activa (reactiva) en oscuridad en el intervalo de potencial analizado. La fotocorriente en esta película es 20 veces menor que la obtenida por sol-gel, por lo que un factor importante puede ser el tipo de microporosidad inducida. El diámetro interno de los microporos pudiera tener problemas de penetrabilidad del electrolito. Las curvas de los electrodos obtenidos por anodización a bajo potencial (S1, S2) no son muy diferentes a las obtenidas por sol-gel, lo que concuerda con el tamaño macro de los poros. Dada la histéresis de las curvas de iluminación durante la polarización positiva y negativa, es claro que, el número de trampas y estados superficiales también dependen del método de síntesis.

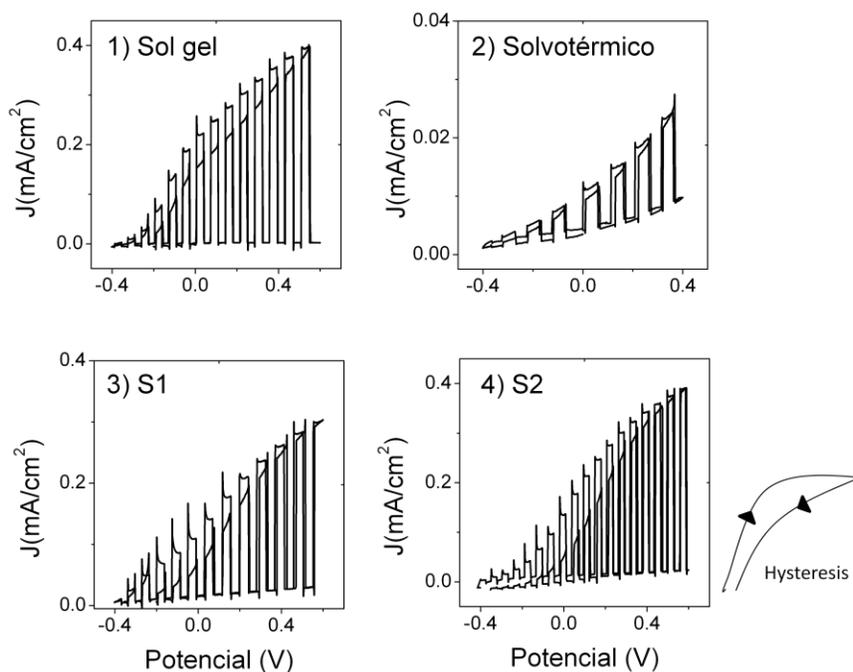


Figura 3.3. Curvas corriente – potencial (2 ciclos) de los diferentes electrodos de TiO_2 elaborados. Mediciones con pulsos de iluminación de 100 mW/cm^2 . S1: oxidación anódica bajo potencial-

(electrolito 1M H₃PO₄), S2: oxidación anódica bajo potencial (electrolito 1M H₂SO₄). Electrolito utilizado en la celda 1M Na₂SO₄

La Figura 3.4 compara las curvas representadas en la figura 3.3 con la curva del electrodo obtenido por anodización a alto potencial S3.

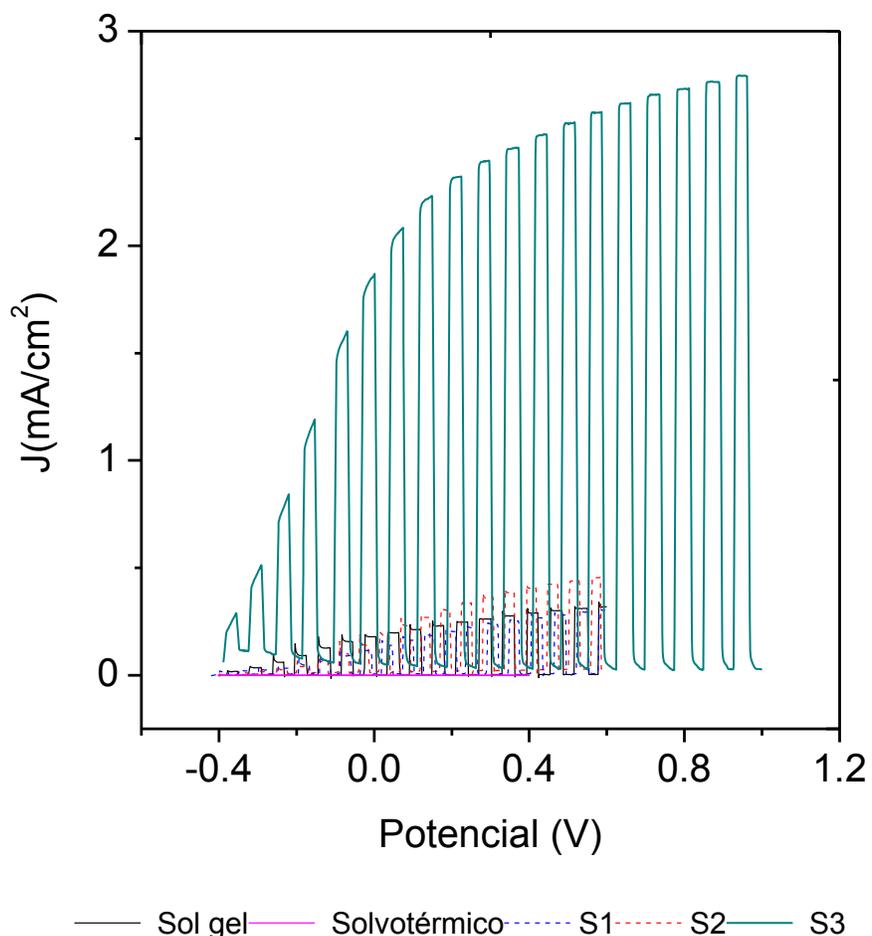


Figura 3.4. Curvas J-V de los electrodos de TiO₂ obtenidos por diferentes rutas de síntesis: Sol gel, S1,S2: oxidación anódica bajo potencial, S3: anodización alto potencial. Pulsos de iluminación de 100 mW/cm², electrolito 1M Na₂SO₄.

El incremento en la fotocorriente en el electrodo S3 puede deberse a un tamaño de poro homogéneo que permita un libre acceso del electrolito provocando un incremento en el área de interface TiO₂/electrolito, donde IS nos puede proporcionar información a este respecto.

Los parámetros como corriente a corto circuito, potencial de bandas planas y factor de llenado para las distintas síntesis se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros representativos de desempeño fotoelectroquímico

| Síntesis | Jsc (mA/cm ²) | E (V vs Ag/AgCl) | FF |
|--------------|---------------------------|------------------|------|
| Sol gel | 0.2 | -0.38 | 0.4 |
| Solvotérmico | 0.01 | -0.4 | 0.2 |
| S1 | 0.12 | -0.4 | 0.35 |
| S2 | 0.17 | -0.4 | 0.32 |
| S3 | 1.9 | -0.45 | 0.4 |

La baja fotocorriente y menor FF del electrodo obtenido por síntesis solvotérmica obliga a descartarlo; ésta película ya no fue considerada en los estudios de sensibilización. La mayor fotocorriente de S3 (~un orden de magnitud) respecto a la película compacta y la obtenida por anodización a bajo potencial, deberían corresponder al aumento en área superficial.

Para cuantificar el área superficial de los electrodos TiO₂ 1-D, se hicieron dos estimaciones 1) la integración del área de nanotubos/poros individuales ($\sum A_i$) usando una distribución promedio obtenida por el análisis de la imagen, normalizada por el área geométrica (A_G); 2) el cálculo del factor de rugosidad (FR) equivalente al área superficial interna del electrodo por área proyectada, usando la ecuación 3 [1], donde D corresponde al diámetro interno nanotubo/nanoporo, W al espesor de pared y L a la longitud del tubo. Los resultados se resumen en la Tabla 5

$$FR = 1 + \left[\frac{4\pi L(D+W)}{\sqrt{3}(D+2W)^2} \right] \quad (3)$$

Tabla 5. Área superficial interna de los arreglos de TiO₂ obtenidos por anodización

| TiO ₂ | Diámetro interno D (nm) | Longitud L (μm) | Espesor de pared W (nm) | FR | ΣA _i /A _G |
|------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|-----|---------------------------------|
| S1 | 700 ± 20 | 0.6 ± 0.01 | 200 ± 5.7 | 4 | 2 |
| S2 | 400 ± 10 | 1 ± 0.02 | 250 ± 6.3 | 7 | 4 |
| S3 | 50 ± 1 | 8 ± 0.16 | 30 ± 0.6 | 550 | 304 |

La irregularidad en la distribución de poros en TiO₂ solvotérmico complicó la obtención de un valor de área superficial confiable, por lo cual el valor de este electrodo no se incluye en la tabla.

La cuantificación del área superficial indica que ésta se incrementa dos órdenes de magnitud para el electrodo S3 elaborado a alto potencial comparado con S1 y S2. Este resultado coincide de manera cualitativa con el aumento de fotocorriente; sin embargo, la magnitud es diferente ($\Delta\text{área} > \Delta\text{fotocorriente}$). Aparentemente existen fenómenos limitantes en S3 que disminuyen la fotocorriente. Algunos podrían ser: la difusión restringida a lo largo de los nanotubos, dipolos en defectos superficiales que originen la recombinación en la interface semiconductor/electrolito.

3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las mediciones de IS permiten distinguir diferencias debidas a procesos difusivos, transferencia, acumulación y distribución de carga en los diferentes electrodos de TiO₂. Para ello, se obtienen mediciones de IS a diferentes potenciales de polarización. El circuito eléctrico equivalente RC de la Figura 3.5 se utilizó para el ajuste de los datos experimentales [2]. En este circuito R_s representa la resistencia en el sustrato, R_{tr} la resistencia al transporte de carga, R_{rec} la resistencia a la recombinación en la interface TiO₂/electrolito y C_{μ} la capacitancia en el semiconductor.

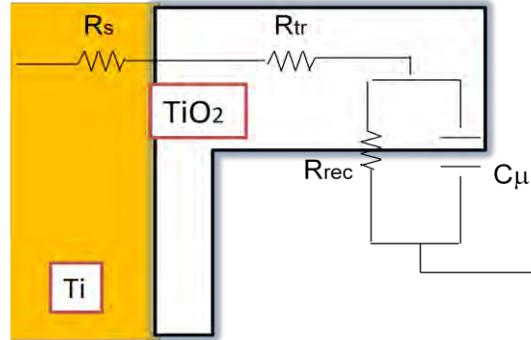


Figura 3.5. Modelo del circuito eléctrico equivalente aplicado a TiO₂ nanotubos y nanopartículas

Los ajustes de los espectros de impedancia obtenidos a diferentes potenciales se presentan en la Figura 3.6. Se observa que a potenciales más negativos hay una reducción en el valor de la resistencia a la recombinación R_{rec} , comportamiento que se fundamenta en la variación de la densidad electrónica respecto a cambios con el potencial. Esto es, a potenciales cercanos a la banda de conducción hay una densidad de trampas mayor. Los espectros de impedancia para los electrodos S1 y la película compacta de TiO₂ son parecidos, describiendo sistemas altamente resistivos y capacitivos en donde la acumulación de portadores se incrementa debido a una alta densidad de trampas y mayor constante dieléctrica.

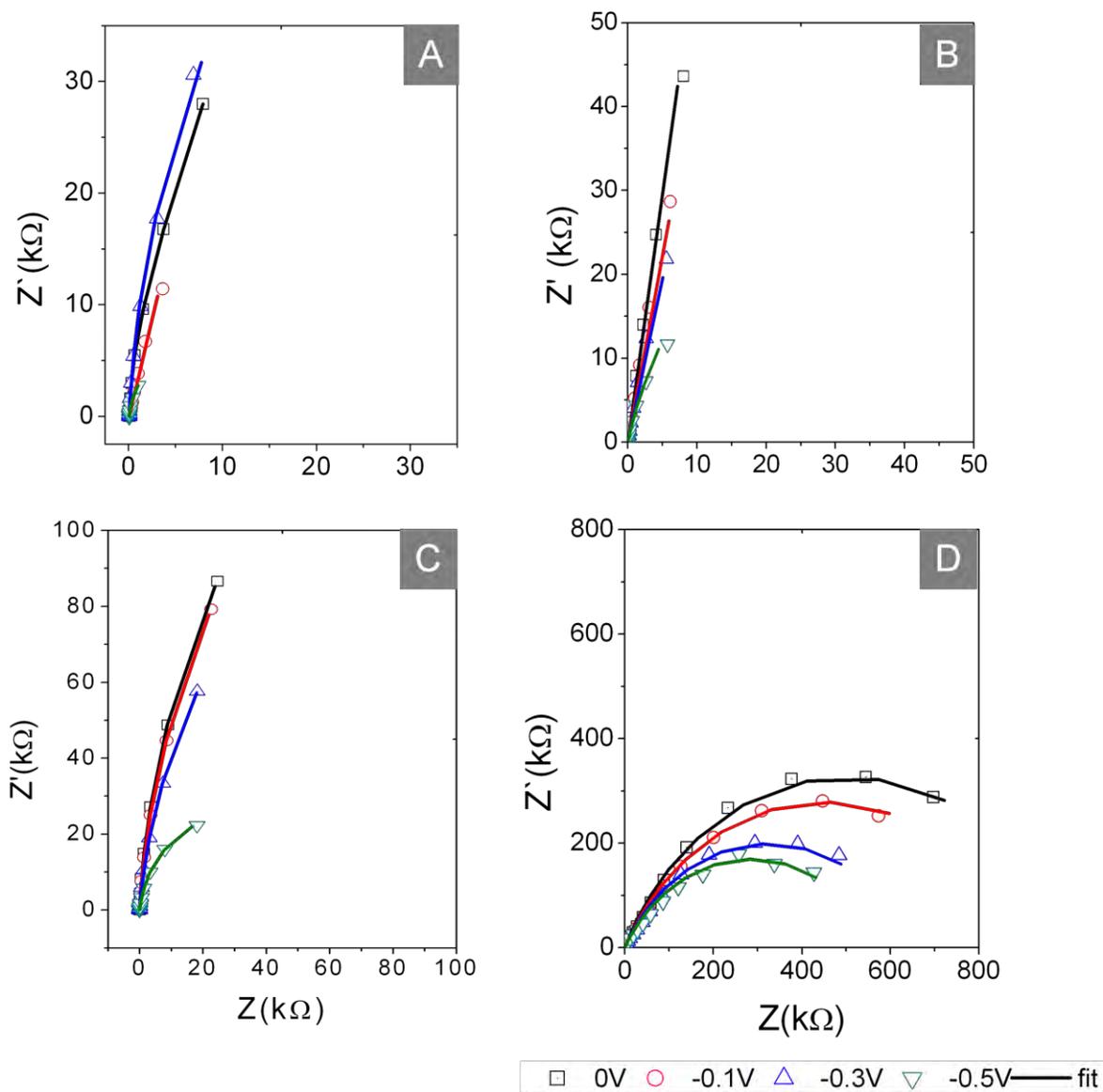


Figura 3.6. Espectros de impedancia de electrodos de TiO_2 elaborados por diferentes técnicas de síntesis: A) sol gel, B) anodización bajo potencial S1, C) S2, D) anodización a alto potencial S3.

En la Figura 3.7 se presentan los valores de R_{rec} y C_{μ} en función del potencial. Para un análisis comparable, se normalizó por el volumen ya que la recombinación es función del área. Los valores más altos de la resistencia a la recombinación se observan en los

electrodos sol gel y S1, sin embargo, los valores de todos los electrodos son muy parecidos a 0.5V. La capacitancia química también es mayor en electrodos S1 y sol gel y es cuatro órdenes de magnitud más baja en el electrodo S3. La mayor capacitancia química refleja una mayor densidad de estados trampa y superficiales que afectan el transporte y movilidad de las cargas.

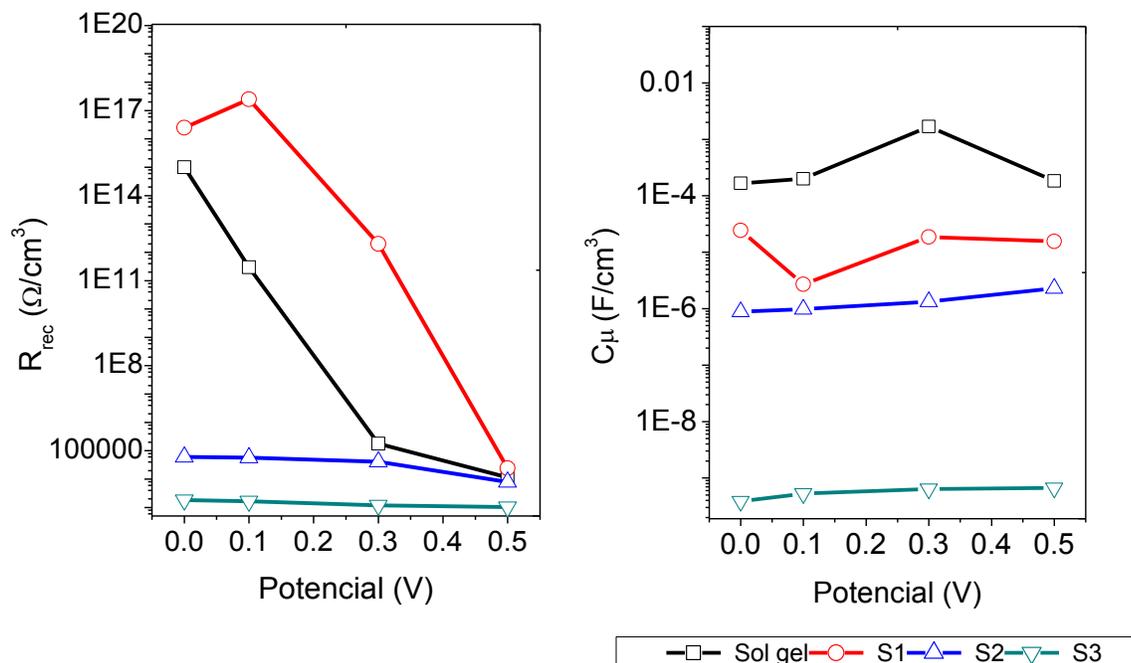


Figura 3.7. Resistencia a la recombinación R_{rec} y Capacitancia química C_{μ} a diferentes potenciales aplicados

Los cambios en R_{rec} de los electrodos S2 y S3 respecto al potencial son menores, lo cual puede ser interpretado como una distribución homogénea de estados entre bandas o una baja densidad de estados, lo cual se confirma por los bajos valores de capacitancia química para el electrodo S3. Se calcularon los valores de tiempos de vida media para los diferentes electrodos, mismos que se presentan en la Tabla 6.

Tabla6. Tiempos de vida media de los diferentes electrodos

| Potencial (V) | $\tau_{\text{Sol gel}}$ (s) | τ_{S1} (s) | τ_{S2} (ms) | τ_{S3} (μs) |
|---------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 0 | - | - | 0.52 | 0.70 |
| 0.1 | - | - | 0.55 | 0.86 |
| 0.3 | - | - | 0.54 | 0.75 |
| 0.5 | 2.11 | 0.37 | 0.18 | 0.68 |

Los valores indicados con“-“, son tiempos mayores a 100 s

Menores tiempos de vida media del orden de μs son obtenidos para el electrodo S3, producto de una baja resistencia a la recombinación. Este resultado hace indispensable la presencia de películas bloqueadoras que minimicen la recombinación interfacial. El grado de cobertura del sensibilizador en la matriz S3 tiene un papel muy importante en la disminución de la recombinación.

Conclusiones

La síntesis obtenida por anodización a alto potencial mostró buenas características respecto a las demás: una mayor área, mayor fotocorriente y baja densidad de estados trampa, propiedades interesantes para su sensibilización con Bi_2S_3 .

Referencias

- [1] K. Shankar; J. Basham; N. Allam; O.K. Varguese; G.K. Mor; X. Feng; M. Paulose; J. Seabol; K. Choi; C.A. Gimes. Recent Advance of the TiO_2 nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6327- 6359.
- [2] F. Fabregat-Santiago; E.M. Barea; J. Bisquert; G.K. Mor; K. Shankar; C.A. Grimes. High carrier density and capacitance in TiO_2 nanotube arrays induced by electrochemical doping. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11312-11316.

Capítulo IV

TiO₂ 1D/Bi₂S₃ (BQ)

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la sensibilización de TiO₂ 1D con Bi₂S₃. Se presentan los cambios estructurales y las diferencias en la relación Bi/S en función al tiempo de depósito por baño químico. Los estudios se realizaron con la mejor matriz de óxido de titanio del capítulo anterior. Se encontró un tiempo óptimo de sensibilización y se correlacionaron las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de los materiales; con los espectros de impedancia.

4.1 Electrolito

Dos de los electrolitos más utilizados en la literatura cuando se utilizan calcogénuros semiconductores como sensibilizadores de TiO₂ son el sulfuro de sodio Na₂S y polisulfuros [1, 2]. Con la finalidad de determinar un electrolito adecuado para la caracterización electroquímica de los arreglos de TiO₂ sensibilizados con sulfuro de bismuto, se midió por voltamperometría cíclica con luz pulsada el desempeño de una película compacta de TiO₂ (sol gel) sensibilizada con Bi₂S₃ mediante baño químico de 1h (Figura 4.1); la temperatura de baño fue de 25°C y las películas se sometieron a un pos-tratamiento térmico 250°C por 30 minutos (P = 1torr, atmosfera N₂). Del comportamiento de la curva J-V en condiciones de oscuridad (10 mV/s) se observa estabilidad aceptable del material (corriente en oscuridad cercana a cero) en ambos electrolitos, pero en polisulfuros la fotocorriente y el factor de llenado son ligeramente mayores.

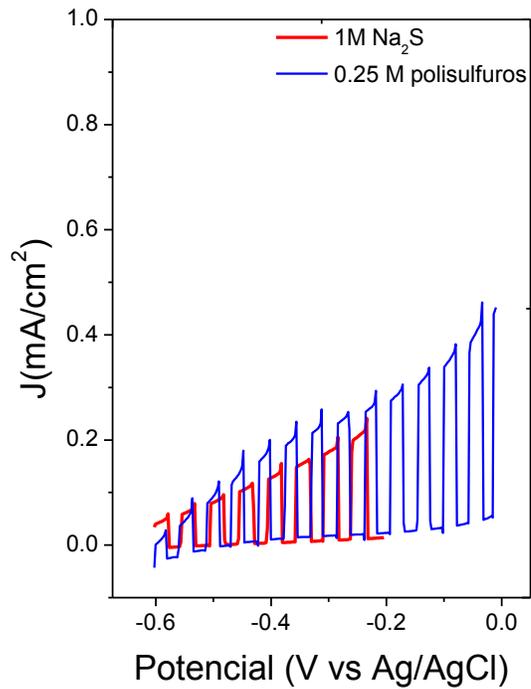


Figura 4.1. Curva J-V del $\text{TiO}_2(\text{sol-gel})/\text{Bi}_2\text{S}_3$

Para considerar las pérdidas debido a la absorción del electrolito se realizó un estudio de diferentes polisulfuros a diferentes concentraciones y se comparó con 1M Na_2S (Figura 4.2).

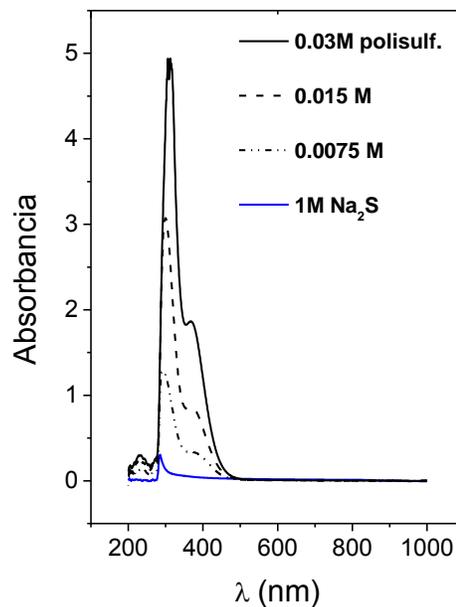


Figura 4.2. Espectro de absorción para xM polisulfuro y 1M Na_2S

De la figura 4.2 se puede observar que la absorción del polisulfuro ocurre en la región de 300 a 400 nm por lo tanto, su efecto tiene pocas implicaciones para el Bi_2S_3 , pues este material absorbe principalmente en la región visible.

4. 2 Sensibilización con Bi_2S_3 (BQ)

4.2.1 Caracterización morfológica.

Para optimizar la sensibilización de los arreglos TiO_2 1D con Bi_2S_3 , se estudió de manera sistemática el efecto de tiempo de depósito (20 min, 1h, 3h).

La morfología superficial de los nanotubos de TiO_2 antes y después de la sensibilización se muestra en la Figura 4.3. Las micrografías corresponden a la parte superior y sección transversal de TiO_2 NT Figura 4.3 (A-A1), así como a diferentes tiempos de sensibilización: 20 minutos (B-B1), 1 hora (C-C1) y 3 horas (D-D1). Las características morfológicas del TiO_2 NT aparentemente no se modifican a 20 min de depósito de Bi_2S_3 . A mayores tiempos de sensibilización (1h, 3h), se observa la reducción del tamaño de poro por el engrosamiento del depósito de Bi_2S_3 .

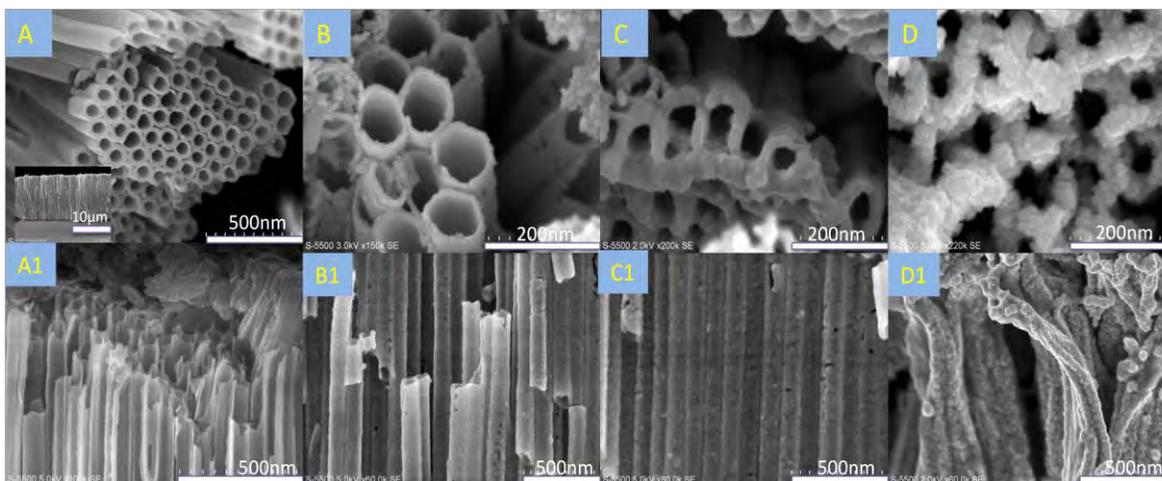


Figura 4.3. Imágenes de SEM (vista superior y sección transversal) de arreglos de nanotubos de titania (NTA) sin y con sensibilización de sulfuro de bismuto. TNA (A, A1), TNA/ Bi_2S_3 (20 min) (B, B1), TNA/ Bi_2S_3 (1h) (C-C1), TNA/ Bi_2S_3 (3h) (D-D1).

Los análisis de la composición química de los electrodos indican que la relación Bi/S no corresponde al valor estequiométrico y que se modificó con el tiempo de depósito. El

análisis cuantitativo obtenido por Espectroscopia de Energía Dispersada (EDS) confirma el incremento en la cantidad de Bi y S, depositados con el aumento en el tiempo de depósito por baño químico (Figura 4.4). A bajos tiempos de depósito (20 min) la relación Bi/S es cercana a uno, mientras que a mayores tiempos (3h) la relación se acerca al valor estequiométrico de 2/3. Aparentemente al comienzo del BQ la nucleación del Bi es a través de la formación de hidróxidos, por lo que la película es rica en hidróxidos; a largos tiempos de depósito, el intercambio de hidróxidos por sulfuros se lleva a cabo [3].

Tabla 7. Composición (% atómico)

| | Ti | O | Bi | S |
|---|-------|-------|------|-------|
| TiO ₂ NT | 39.97 | 60.03 | - | - |
| Bi ₂ S ₃ (20 min) | 24.32 | 73.64 | 1.08 | 0.96 |
| Bi ₂ S ₃ (1h) | 21.84 | 65.63 | 5.43 | 7.10 |
| Bi ₂ S ₃ (3h) | 21.05 | 62.89 | 6.02 | 10.04 |

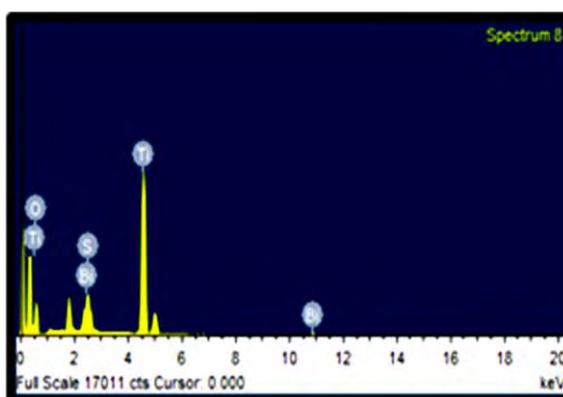


Figura 4.4. EDS de electrodos de TiO₂ NT/Bi₂S₃ presencia de elementos.

4.2.2 Caracterización óptica

De los espectros de reflectancia difusa se calculó el coeficiente de absorción mediante el modelo Kubelka Munk [3]. La comparación de la respuesta óptica de los diferentes electrodos se presenta en la Figura 4.5, donde K es el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión. No se observan efectos cuánticos evidentes y/o corrimientos en el pico excitónico alrededor de 650 nm en los diferentes tiempos de depósito. La comparación con los espectros de absorbancia de las matrices de TiO_2 NT y películas de Bi_2S_3 indican que hay una buena correlación con el pico de absorbancia del Bi_2S_3 y que la intensidad incrementa con el tiempo de sensibilización.

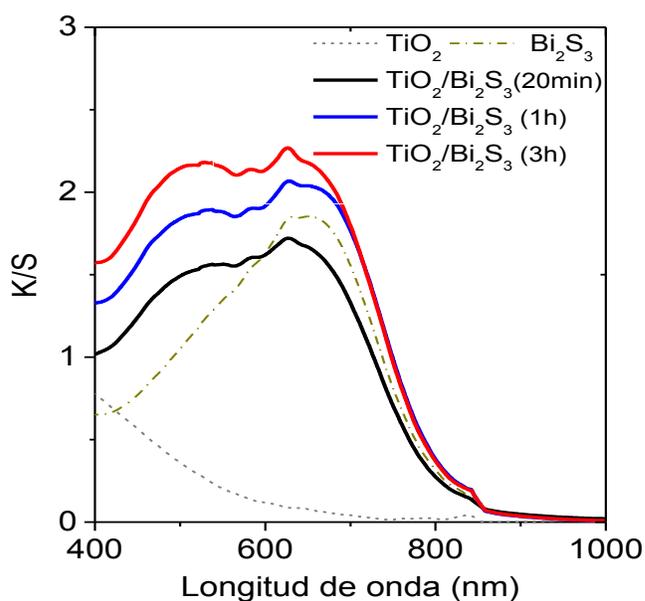


Figura 4.5. Espectros de absorción de TiO_2 , Bi_2S_3 y electrodos TNA/ Bi_2S_3 sensibilizados a diferentes tiempos: 20 min, 1h/, 3h.

La zona intermedia entre el pico absorción de TiO_2 y el pico del Bi_2S_3 , también presenta un pico alrededor de 500 nm que sugiere la interacción química entre el óxido y el calcogénuro. Trabajos teóricos [4] recientes indican la presencia de estados aceptores 3p de S y estados donadores 6s del Bi dentro de la matriz de TiO_2 .

4.2.3 Caracterización Fotoelectroquímica

El comportamiento fotoelectroquímico de los electrodos $\text{TiO}_2\text{1D}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ se muestra en la Figura 4.6. Es interesante la poca correlación entre la Figura 4.5 y 4.6, pues la mayor absorción obtenida a 3h de sensibilización no produce la mayor fotocorriente. Recubrimientos muy gruesos del Bi_2S_3 (superiores a la monocapa) casualmente generan grandes resistencias en serie que van en detrimento de las propiedades de transporte de los portadores. La mejor fotocorriente se obtiene con 1h de depósito, acompañada de un mejor factor de forma (FF, 0.53 (20min), 0.78 (1h), 0.72 (3h)). La cantidad de sensibilizador a 20 min parece ser insuficiente para garantizar una buena fotocorriente lo que concuerda con una menor absorción y el pobre desempeño en celda.

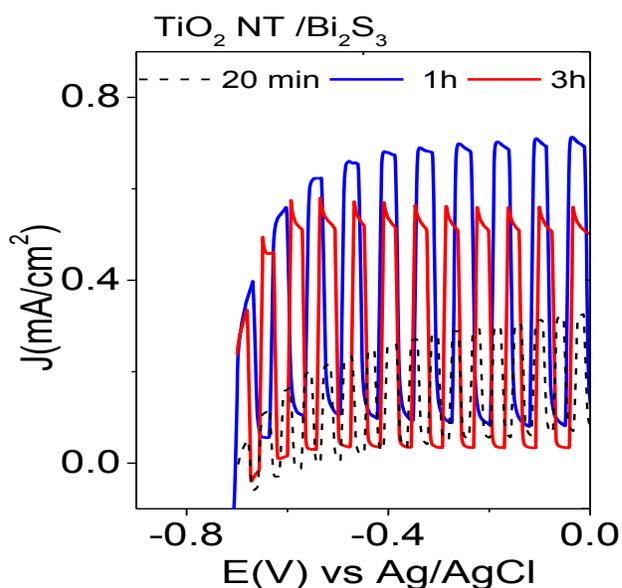


Figura 4.6. Curvas fotovoltaje-potencial de electrodos de TiO_2 NT/ Bi_2S_3 sensibilizados a diferentes tiempos: 20 min, 1h, 3h.

Tendencias similares como las comentadas en la Figura 4.6 aparecen también en los espectros de eficiencia cuántica externa EQE mostrados en la Figura 4.7; la mayor EQE se obtiene con el TiO_2 NT con 1h de sensibilización. Es claro que el espesor de la película absorbidora actúa como un factor limitante a largos tiempos de BQ, mientras que la relación Bi/S es crítica a cortos tiempos.

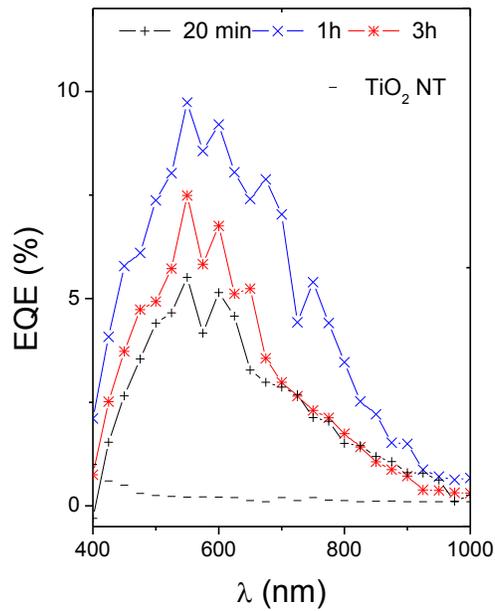


Figura 4.7. Espectros de EQE de electrodos TiO₂/Bi₂S₃ con diferentes tiempos de sensibilización y temperatura de depósito a 25°C

Con la finalidad de disminuir resistencias en serie (menor espesor del sensibilizador) y tener un mejor control en el depósito de Bi₂S₃, se disminuyó la temperatura del depósito a 5°C y se midió la fotocorriente y el factor de forma (J_{sc}, FF), los valores se muestran en la

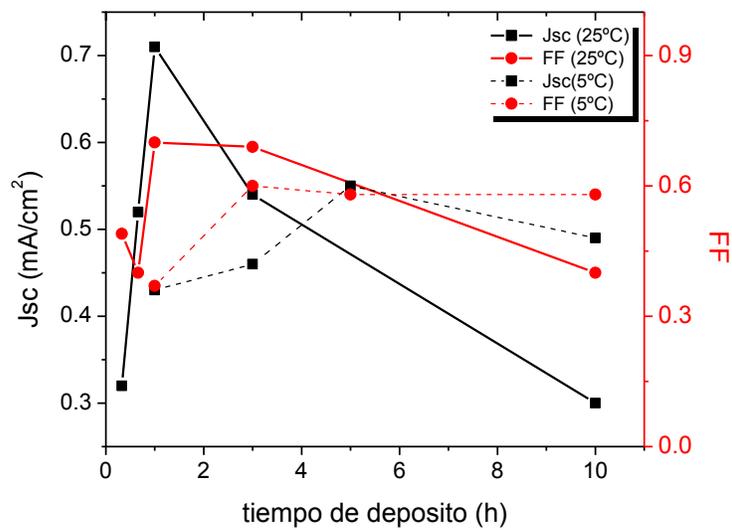


Figura 4.8. Parámetros de la celda solar respecto al tiempo de depósito por baño químico.

La menor temperatura de BQ alenta el depósito, por lo que la capa sensibilizadora no se conforma adecuadamente a tiempos menores a 5h. A diferencia de lo que se observa la temperatura de depósito de 25°C, las curvas de Jsc y FF no pasan por un máximo, sino que alcanzan un límite asintótico. Los valores de los depósitos a 5°C son menores a los máximos obtenidos a 25°C, por lo que no fueron considerados para estudios posteriores.

4.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Se identificaron los fenómenos limitantes en los electrodos sensibilizados por IS. Los electrodos se analizaron a diferentes potenciales en condiciones de oscuridad. La Figura 4.9 muestra los espectros de impedancia de los electrodos con 1h de sensibilización y el circuito equivalente simplificado [5] usado para el ajuste de datos experimentales.

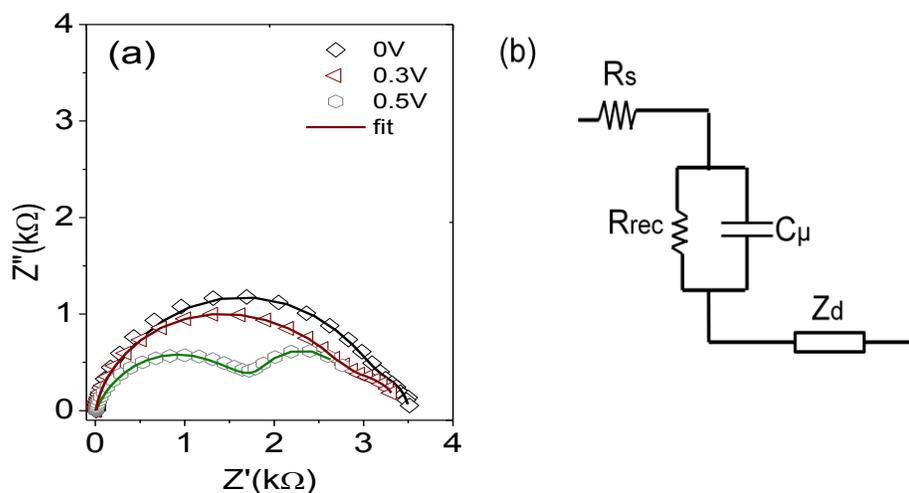


Figura 4.9. Datos de impedancia ajustados. (a) Espectro de impedancia de TiO₂ NT sensibilizado 1h, (b) modelo del circuito equivalente: R_s /resistencia en serie, R_{rec} /resistencia a la recombinación, C_μ /capacitancia química, Z_d /impedancia a la difusión del electrolito.

Considerando el modelo de distribución exponencial de estados trampa [6], se espera que la resistencia a la recombinación disminuya con el potencial aplicado, debido a una mayor cantidad de estados trampa así como un incremento de la densidad de electrones que recombinan con el electrolito. Esta transferencia de carga no deseada limita el comportamiento de la celda, por lo que se espera obtener altos valores R_{rec} para arreglos sensibilizados a 1h y bajos valores para los sensibilizados por 3h, expectativa que se

confirma por los resultados de la Figura 4.10. La capacitancia química se asocia a la acumulación de carga en estados distribuidos exponencialmente entre las bandas de conducción y valencia del TiO_2 . Los estados del Bi_2S_3 no son considerados en el modelo, ya que se asume que son los fenómenos en la matriz los que determinan los procesos de acumulación y recombinación.

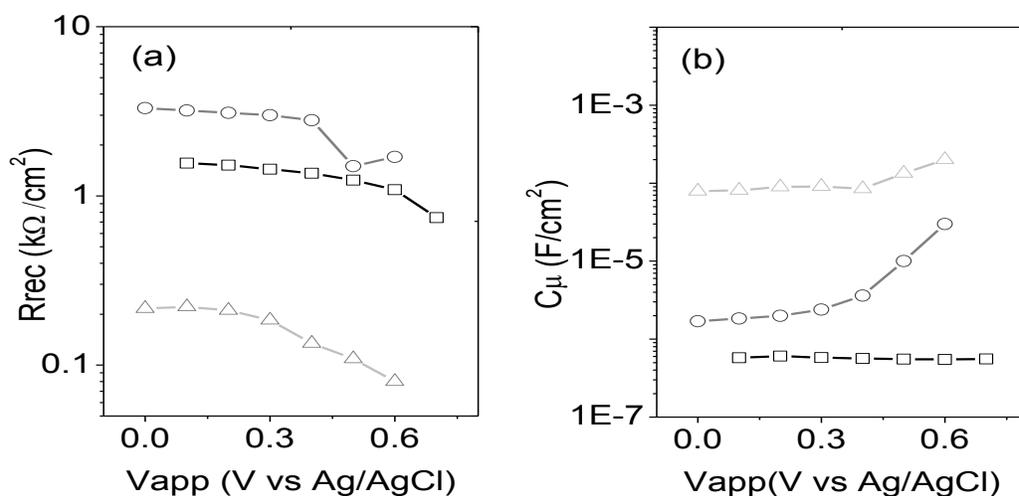


Figura 4.10. Valores de R_{rec} (a) y C_{μ} (b) de los electrodos TiO_2 NT sensibilizados a diferentes tiempos: 20 min/ \square), 1h/ \circ), 3h/ Δ).

Aun así, se observa que hay una mayor concentración de carga (capacitancia) que se puede correlacionar con una mayor cantidad de depósito y/o con los cambios en la relación Bi/S: Los tiempos de vida media de los portadores (τ_n), en este caso tiempo de vida de los electrones por que los estudios se hicieron en oscuridad, se determinaron del producto R_{rec} y C_{μ} y siguen el orden τ_{1h} (0.8 s) $>$ τ_{3h} (0.2 s) $>$ $\tau_{20 \text{ min}}$ (0.5ms) a un potencial aplicado de 0.6V; este orden concuerda con el comportamiento fotoelectroquímico. El tiempo de vida muestra una diferencia de tres órdenes de magnitud entre los electrodos sensibilizados por tiempos cortos (20 min) y los sensibilizados a tiempos mayores (1h, 3h). La capacitancia química es un promedio espacial en el cual, la región con mayor densidad de estados es la que domina. Los estados trampa en la película absorbadora probablemente determinan el tiempo de vida de segundos, mientras que los estados localizados en el interior del óxido metálico o en la interface con deficiencia de azufre determina tiempos de vida en el orden de ms.

El análisis de los valores de Z_d en los diagramas de la Figura 4.11 obtenidos a 0.6 V, $Z_d=550\Omega$ en los arreglos sensibilizados por 20 min, lo que sugiere poca resistencia a la difusión del electrolito mientras que los sensibilizados por 1h con $Z_d=1564\Omega$; lo que concuerda con un menor diámetro del poro en este material. Para arreglos sensibilizados durante 3h, la de-convolución del espectro de impedancia no fue posible, pero es claro que Z_d está cerca del cero, tendencia característica de sistemas con alta recombinación, lo que es congruente con el bajo valor de R_{rec} en arreglos sensibilizados 3h.

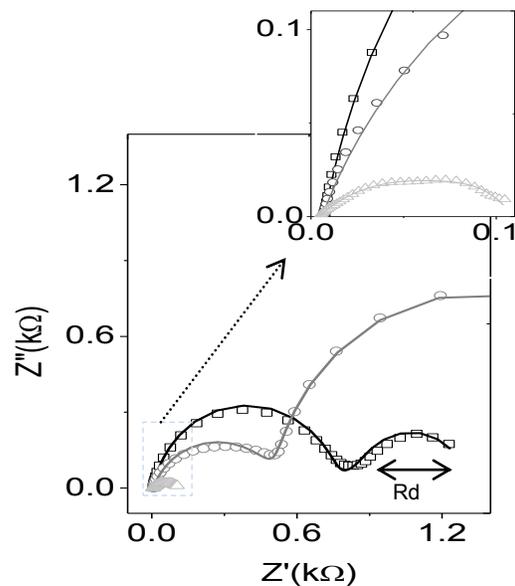


Figura 4.11. Mediciones IS de TiO_2/Bi_2S_3 diferentes tiempos de sensibilización aplicado potenciales de 0.5-0.6 V en condiciones de oscuridad: 20 min/(□), 1h/(○), 3h/(△).

De los estudios en oscuridad, se deduce que el espesor y estequiometría de la película de Bi_2S_3 impacta no sólo a la resistencia en serie del electrodo, sino también a la resistencia a la recombinación, capacitancia química e impedancia a la difusión del electrolito, lo que difiere de las interpretaciones típicas de los electrodos en QDSSC y DSSC.

4.5 Microscopia electroquímica de barrido (Sonda kelvin)

Los cambios en la función de trabajo (nivel de fermi, E_F) respecto los tiempos de sensibilización se realizó de manera indirecta por sonda Kelvin. Esta técnica proporciona

información superficial y electrónica de materiales semiconductores. La figura 4.12 muestra un mapa de potencial de superficie del electrodo TiO_2/NT y $\text{TiO}_2/\text{NT}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ sensibilizado por 1h, en donde se observa una clara diferencia entre el potencial de contacto (CPD) del sustrato de titanio Ti y el del $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ al compararlo con la imagen real del electrodo.

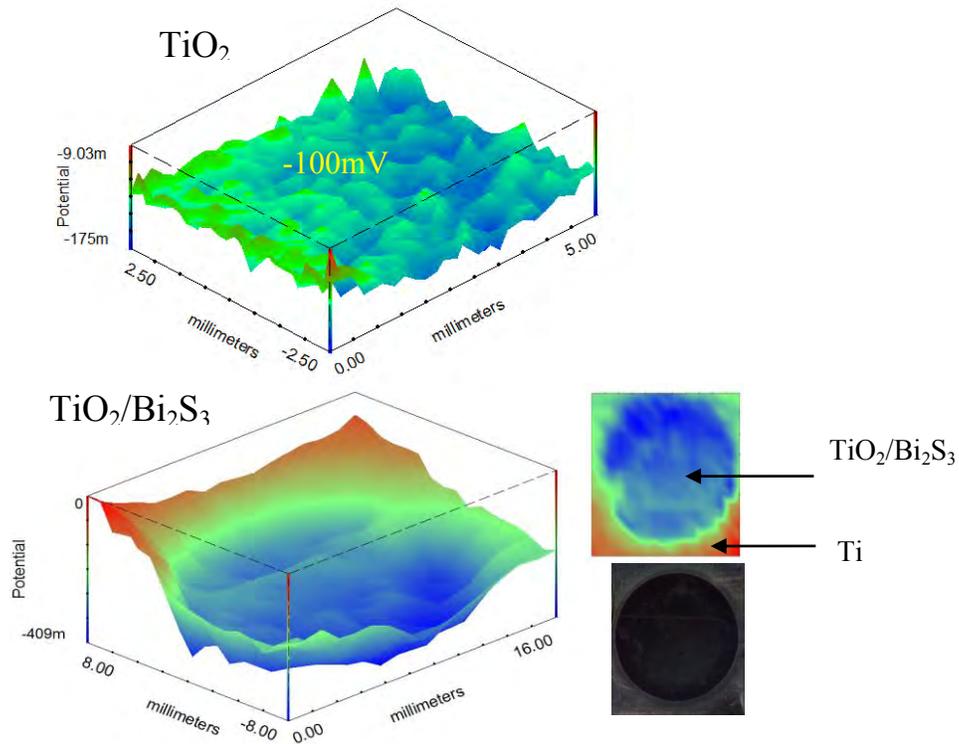


Figura 4.12. Mapas de potencial obtenida por SKP para el $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ sensibilizado por 1h

Las mediciones se corrigieron por el efecto causado por la topografía de la muestra, de manera que los cambios en color se correlacionan principalmente con los cambios electrónicos del material. La Figura 4.13 compara los mapas de potencial de nanoarreglos de TiO_2 y Bi_2S_3 con diferentes tiempos de sensibilización. Se puede observar que el potencial de contacto es más positivo en las matrices de TiO_2 . La Figura 4.14 (a) muestra de manera más clara la tendencia del potencial de contacto con respecto a la presencia de Bi_2S_3 . Tomando en cuenta la ecuación 5 del capítulo II, este resultado implica que existe una mayor función de trabajo en la matriz de TiO_2 que en la sensibilizada con Bi_2S_3 . Esto es, el nivel de fermi del TiO_2 y Bi_2S_3 se posiciona como lo indica el diagrama de la Figura 4.14 (b).

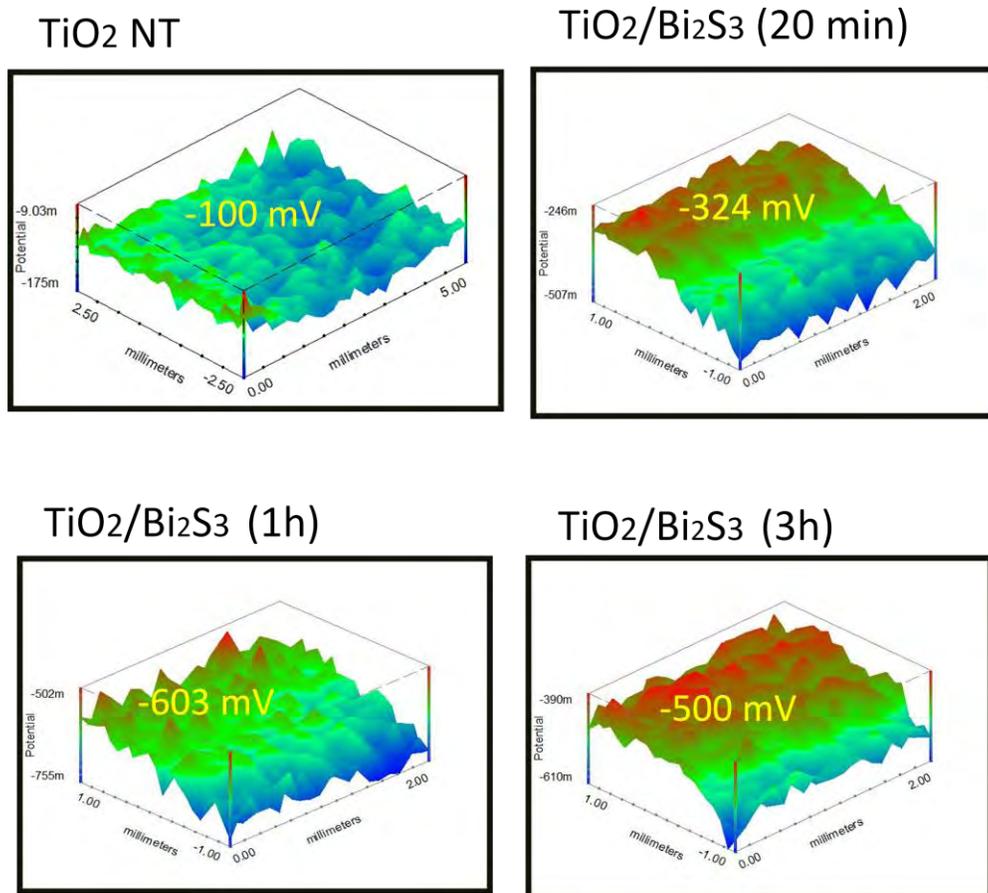


Figura 4.13. Mapas de potencial obtenida por SKP para e TNA/ Bi_2S_3

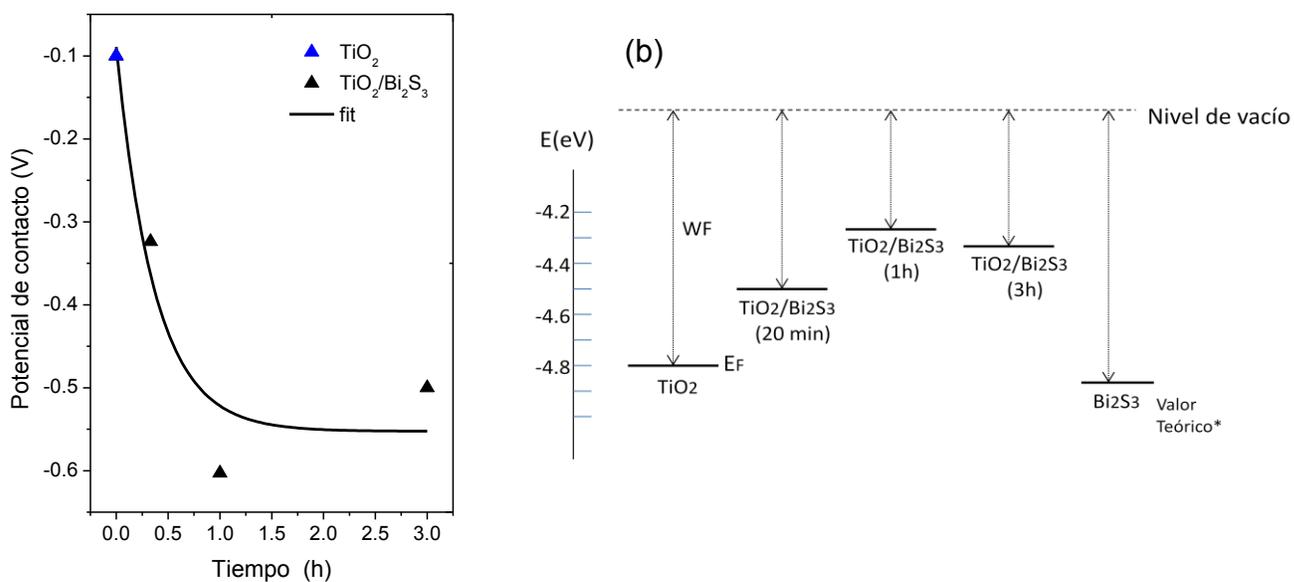


Figura 4.14. (a) Medición de la diferencia de potencial de contacto a diferentes tiempos de BQ para TNA/ Bi_2S_3 sensibilizado a diferentes tiempos, (b) esquema de los valores de la función de trabajo para los electrodos. * Ref [7]

4.5.1 Fotosaturación

La sonda Kelvin acoplada a un sistema de iluminación también da información de los cambios espaciales del nivel de Fermi con iluminación (Fig. 4.15). Bajo la hipótesis de que con suficiente intensidad irradiada se alcanza una condición de bandas planas y/o la fotosaturación del material nanoestructurado, la diferencia en el potencial de contacto respecto a la intensidad de luz puede emular una curva J-V. La Figura 4.16 ejemplifica los resultados obtenidos para electrodos de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (1h). La iluminación la proporcionó un led rojo ($\lambda = 627 \text{ nm}$) que corresponde al máximo del espectro de absorción del Bi_2S_3 y $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$. Se observa que alcanza la fotosaturación del potencial de contacto a niveles de iluminación de 5 mW/cm^2 . La intensidad de iluminación impacta principalmente en la fotogeneración y origina un incremento en la fotocorriente, mientras que el V_{oc} está determinado por los potenciales químicos ($E_F - E_{redox}$), encontrando su valor máximo cuando E_F se desplaza a valores cercanos a la BC se observa que el desplazamiento del nivel de Fermi entre una condición estable (oscuridad) y de no equilibrio (iluminación) es aproximadamente 120 mV , si suponemos que el potencial redox del polisulfuro coincide con el E_F en oscuridad, este valor sería el valor máximo de V_{oc} . La curva corriente-potencial para una celda de dos electrodos iluminada (100 mW/cm^2), utilizando Cu_2S como contraelectrodo y polisulfuros como electrolito se presenta en la figura 4.16 b) en donde el valor de V_{oc} coincide con las mediciones de fotosaturación en ausencia de electrolito. Este resultado parece indicar, una situación de niveles de Fermi pinchada entre el TiO_2 y el Bi_2S_3 .

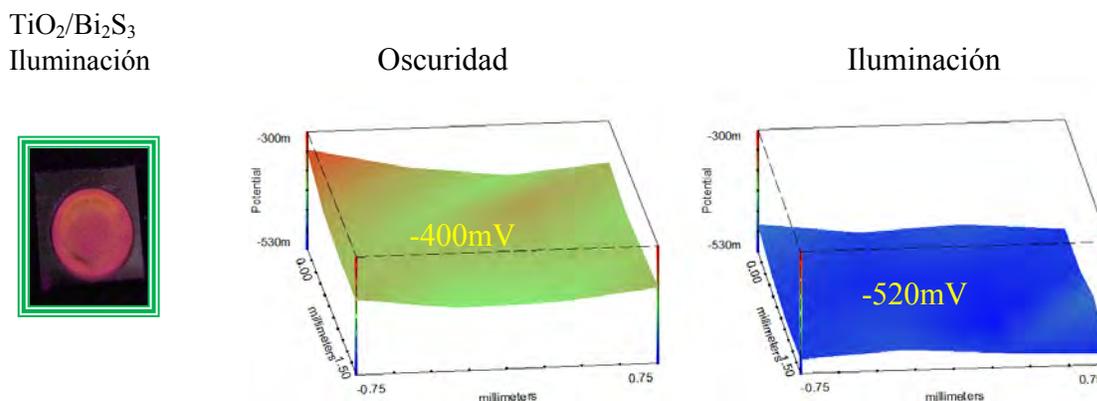


Figura 4.15. Diagramas de mapas de potencial oscuridad e iluminación para electrodos $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ con 1h de sensibilización.

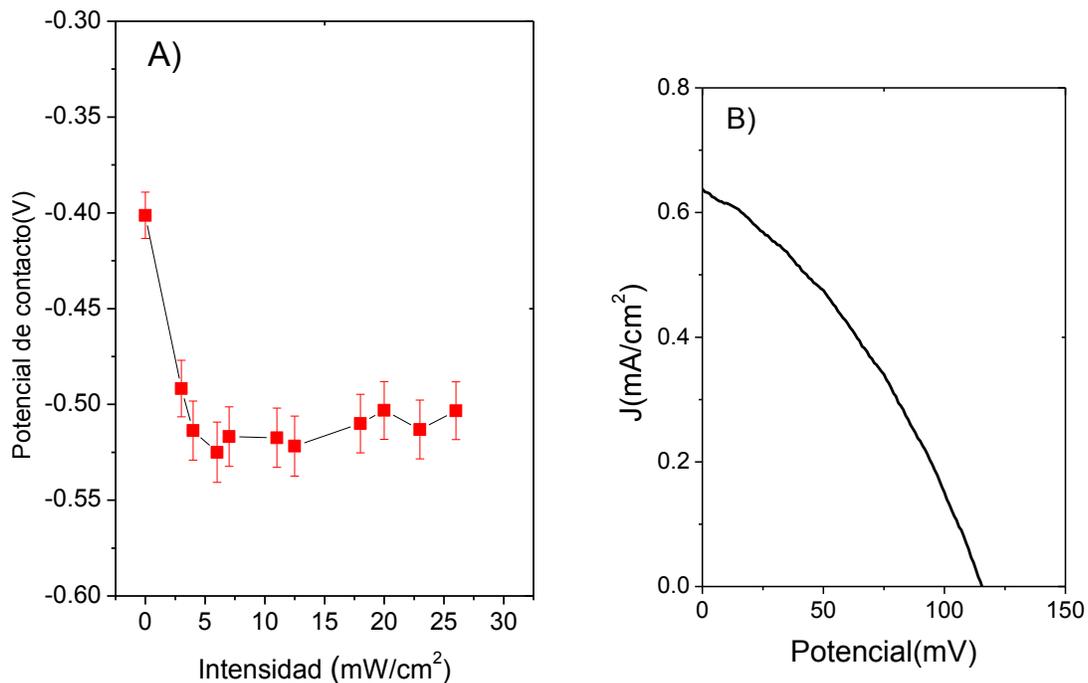


Figura 4.16. A) Diferencia de potencial de contacto respecto a intensidad de iluminación ($\lambda= 627$ nm) para TiO_2 NT/ Bi_2S_3 sensibilizado por 1h. B). Curva (J-V) electrodo de TiO_2 NT/ Bi_2S_3 (1h) electrolito polisulfuros.

Conclusiones

Los nanoarreglos de TiO_2 fueron sensibilizados con Bi_2S_3 encontrando un tiempo óptimo de depósito de 1h: Estos electrodos presentaron la mayor fotocorriente y eficiencia cuántica. Las mediciones de impedancia electroquímica demostraron que los mayores tiempos de vida media dependen del espesor y de la estequiometría de la película absorbadora. La capacitancia química y la resistencia de recombinación son determinantes y tienden a compensarse. Los resultados sugieren un cambio en la naturaleza de las trampas en electrodos sensibilizados a cortos tiempos más afines a las características químicas y microestructurales del óxido. Estudios de matrices sensibilizadas en función de la intensidad de iluminación, indican la posibilidad de niveles de fermi pinchados, lo que constituye una limitante del sistema $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$.

Referencias

- [1] L.M. Peter; K. G. Wijayantha; D.J. Riley; J. P. Waggett. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi₂S₃ nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8378-8381.
- [2] V. González Pedro; C. Sima; G. Marzari; P. Boix; S. Giménez; T. Dittrich; I. Morá Seró. High performance PbS quantum dot sensitized solar cells exceeding 4% efficiency: the role of metal precursors in the electron injection and charge separation. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 13835-13843.
- [3] E. L. Simmons. Diffuse reflectance spectroscopy: comparison of the theories. *Applied Optics*, **1975**, 4, 1380-1386
- [4] R. Long; N. English. Synergistic effects of Bi/S codoping on visible light-activated anatase TiO₂ photocatalysts from first principles. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8373-8377.
- [5] F. Fabregat; G. García; I. Mora; J. Bisquert. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cell by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. C* **2011**, 13, 9083-9118.
- [6] J. Bisquert; A. Zaban; M. Greenshtein; I. Mora-Seró. Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye sensitized solar cells by open circuit photovoltage method. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13550-13559
- [7] Y. Zhao; X. Zhu; Y Huang; S. Wang; J. Yhang; Y. Xie. Synthesis growth mechanism and work function and highly oriented 001 surface of bismuth sulfide. *J. Phys. Chem. C Lett* 2007, 111, 12145-12148..

Capítulo V

Efecto de pasivación en QDSSC

Se tiene como objetivo pasivar el $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$, debido a que en el capítulo anterior resultó una limitante importante (origina niveles de Fermi pinchados) que compromete el Voc. Para ello se evaluaron películas de TiO_2 , sensibilizadas con diferentes semiconductores (sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, sulfuro de bismuto y sulfuro de plomo). El efecto de la pasivación del semiconductor en celdas sensibilizadas con puntos cuánticos QDSSC se caracterizó sistemáticamente para CdS y CdS/ZnS. Se observó que la pasivación depende del agente pasivador, obteniendo un mejoramiento en eficiencia de celda para los grupos amina y tioles en contraste con los grupos ácidos. Se demostró que la pasivación induce cambios en la velocidad y naturaleza de recombinación. El estudio se hizo con películas de nanopartículas de TiO_2 , pues proporcionan mayor área superficial que el TiO_2 1D, sin embargo, los resultados se pueden extrapolar a matrices 1D.

5. 1 Co-sensibilización

Las películas de TiO_2 (NP) sensibilizadas con sulfuro de bismuto por baño químico de 1h, se co-sensibilizaron con CdS y ZnS QD. La Figura 5.1 muestra la curva J-V de los electrodos en una celda de dos electrodos utilizando como electrolito (0.25M) polisulfuros y un contraelectrodo de Cu_2S . Se muestra un bajo desempeño en celda del $\text{TiO}_2\text{NP}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (1h), incluso una menor fotocorriente con respecto a la celda TiO_2 NT/ Bi_2S_3 de la Figura 4.16 (B). Incrementos en Jsc y Voc son importantes posterior al depósito de CdS y ZnS, los cuales pueden abrir el espectro de absorción, liberar el nivel de fermi y favorecer el posicionamiento de las bandas, todo lo cual incrementa el Voc.

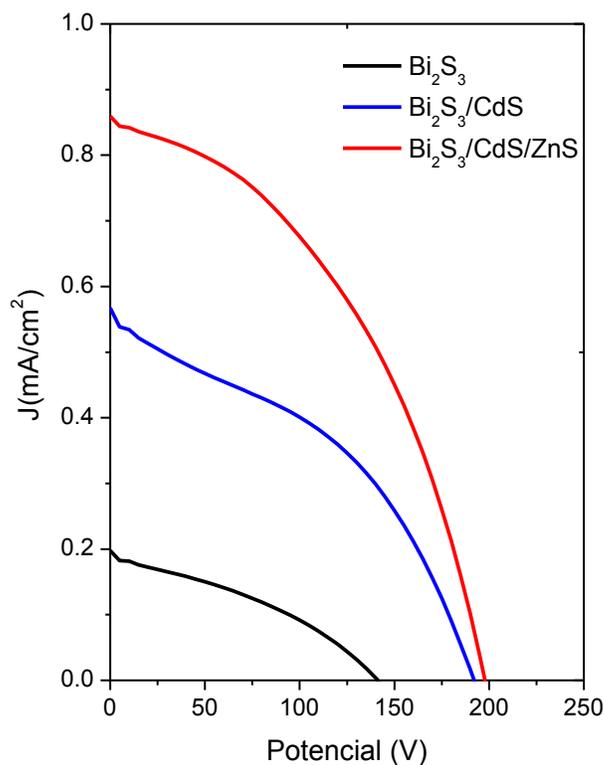


Figura 5.1. Curvas J-V de TiO₂NP sensibilizado con Bi₂S₃ por BQ 1h y co.sensibilización de CdS y ZnS.

El depósito de ZnS también produce un incremento considerable en fotocorriente debido a que actúa como una barrera bloqueadora que disminuye la recombinación en la interface semiconductor/electrolito. Más aún, estudios recientes [1-3] indican que funciona también como un pasivador inorgánico en QD.

Actualmente se investigan diferentes ligandos que minimizan el espacio entre puntos cuánticos con la finalidad de promover un mejor transporte electrónico, estos pasivadores disminuyen la densidad de defectos los cuales funcionan como centros recombinación para los portadores fotogenerados.

5.2 Pasivación en QDSSC

El uso de pasivadores orgánicos e inorgánicos en QDs coloidales inspiró su aplicación en electrodos sensibilizados con QD en celdas solares [4-5]. Para analizar el efecto de la pasivación se elaboraron películas de TiO_2 NP mediante serigrafía y se sensibilizaron con CdS, CdS/ZnS y PbS/CdS/ZnS QDs por SILAR. Se seleccionaron algunos pasivadores orgánicos e inorgánicos utilizados en la literatura, para pasivar los electrodos: dimetilamina (DMA), etilendiamida (ETDA), etanditiol (EDT), ácido tioglicólico (TGA), ácido fórmico (FA), hexadecil cloruro de trimetilamonio (HTAC) así como yoduro de tetrabutil de amonio (TBAI). Las curvas (J-V) de celdas de dos electrodos bajo iluminación de un simulador solar (AM 1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$) se muestran en la Figura 5.2. Los parámetros de celda se resumen en la Tabla 8

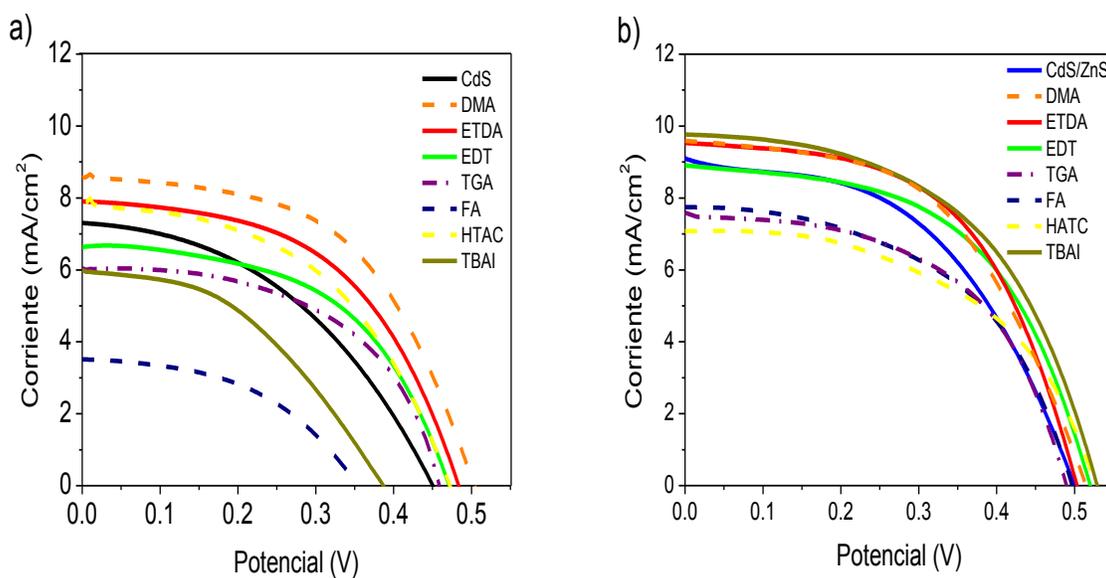


Figura 5.2. Curvas (J-V) electrodos de TiO_2 (NP) sensibilizados con: a) CdS y b) CdS/ZnS QD con y sin pasivación.

Tabla 8. Parámetros de celda de TiO₂ (NP) sensibilizada con CdS y CdS/ZnS QD de las gráficas presentadas en la Figura 5.2.

| | Voc (V) | Jsc (mA/cm²) | FF (%) | η (%) |
|----------------|----------------|--------------------------------|---------------|--------------|
| CdS | 0.460 | 7.39 | 43.1 | 1.45 |
| DMA | 0.503 | 8.56 | 52.5 | 2.36 |
| ETDA | 0.484 | 7.93 | 51.2 | 1.97 |
| EDT | 0.469 | 6.71 | 51.8 | 1.66 |
| TGA | 0.458 | 6.04 | 53.9 | 1.49 |
| FA | 0.348 | 3.53 | 48.4 | 0.61 |
| HTAC | 0.471 | 8.03 | 47.8 | 1.82 |
| TBAI | 0.386 | 5.98 | 43.2 | 1.00 |
| CdS/ZnS | 0.500 | 9.10 | 49.6 | 2.23 |
| DMA | 0.513 | 9.59 | 49.8 | 2.34 |
| ETDA | 0.508 | 9.53 | 53.2 | 2.64 |
| EDT | 0.520 | 8.91 | 52.9 | 2.50 |
| TGA | 0.490 | 7.59 | 53.6 | 1.99 |
| FA | 0.498 | 7.75 | 50.2 | 1.97 |
| HTAC | 0.542 | 7.07 | 47.5 | 1.95 |
| TBAI | 0.534 | 9.77 | 49.9 | 2.68 |

Las celdas de electrodos de TiO₂(NP) sensibilizados con CdS y CdS/ZnS y sin someterse al tratamiento de pasivación, constituyeron los dispositivos de referencia estándar. A pesar de una alta dispersión en los resultados, se pueden observar algunas tendencias generales con ayuda de la Figura 5.3. En esta se presentan los parámetros representativos de celda, las líneas punteadas indican los valores de la celda sin tratamiento.

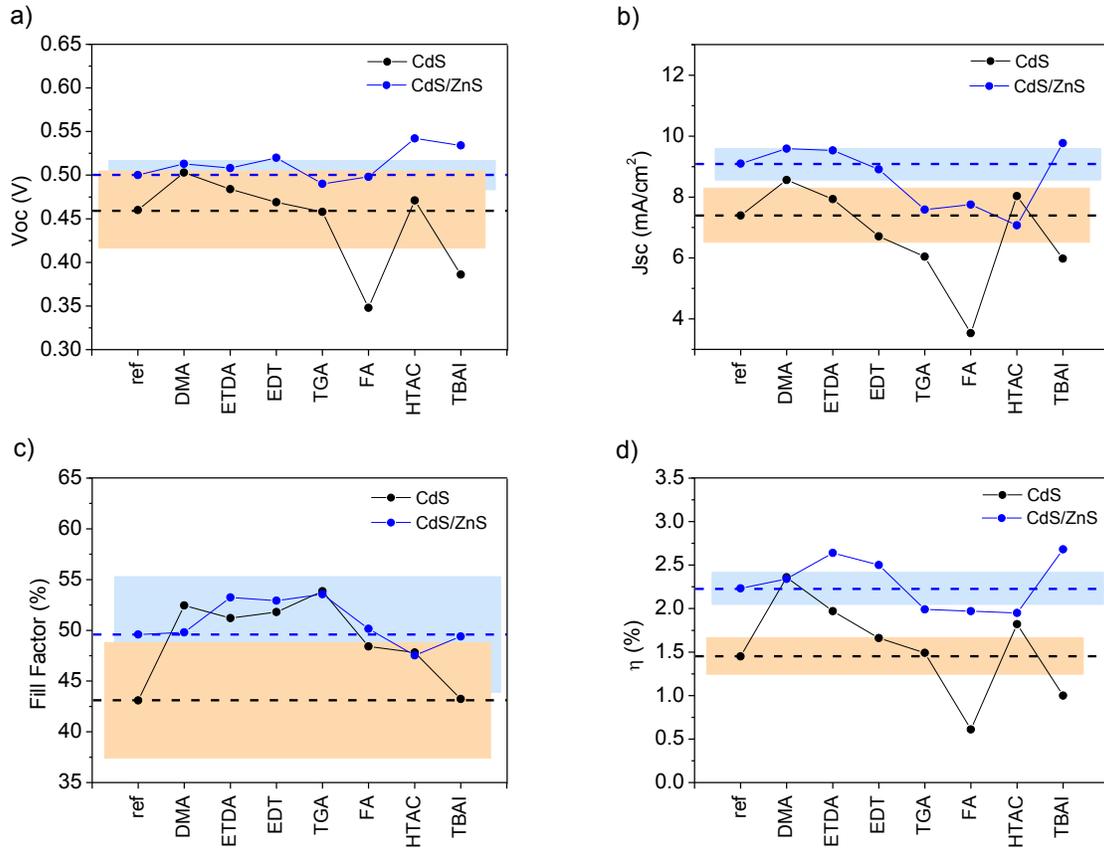


Figura 5.3. Análisis de los parámetros de celda de electrodos de TiO_2 (NP) sensibilizados con CdS y CdS/ZnS y tratados con diferentes agentes pasivadores. El área sombreada muestra la desviación estándar de cada parámetro de celda CdS (rosa) y ZnS (azul). Las líneas punteadas negras indican el valor de referencia estándar.

De la figura se observa que el ZnS mejora la corriente a corto circuito J_{sc} , el potencial a circuito abierto V_{oc} y el factor de llenado FF, y por lo tanto la eficiencia de conversión $\eta(\%)$. El efecto de los agentes pasivadores es menos significativo que el efecto del ZnS. Las aminas y los tioles promueven un claro incremento en la eficiencia de la celda en contraste con los grupos carboxílicos (TGA, FA) que reducen su valor. En la pasivación con agentes inorgánicos, el resultado depende del semiconductor; para CdS la eficiencia se incrementa con el Cl y el r r c e y, mientras que para CdS/ZnS el comportamiento es opuesto.

En lo concerniente a la variación en fotocorriente, los diferentes electrodos muestran curvas similares de absorción (Figura 5.4); este hecho indica que los cambios en J_{sc} no pueden ser

atribuidos a variaciones en la absorción de luz y que no hay pérdida de material después del tratamiento superficial.

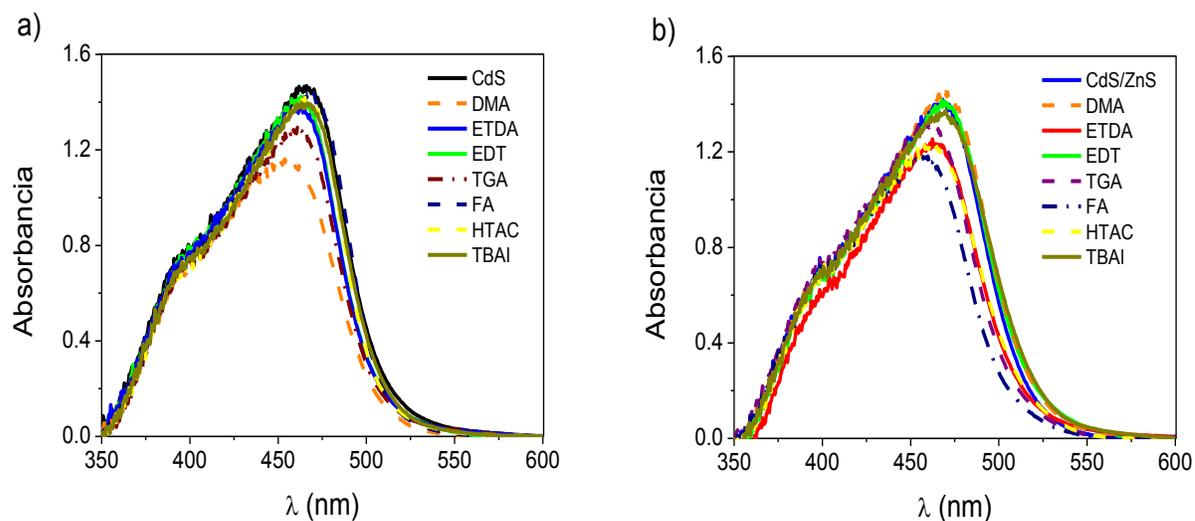


Figura 5.4. Espectros de absorción de electrodos sensibilizados con a) CdS y b) CdS/ZnS con diferentes pasivadores orgánicos e inorgánicos.

Los estudios de pasivación incluyeron curvas de impedancia electroquímica IS, para encontrar una explicación a las tendencias observadas en los parámetros de celda. La Figura 5.5 muestra la resistencia a la recombinación R_{rec} y capacitancia química C_{μ} obtenida de las mediciones de IS en condiciones de oscuridad para CdS (Figura 5.5a-b) y CdS/ZnS (Figura 5.5c-d). R_{rec} y C_{μ} se representan en función de V_F que es el potencial aplicado corregido por caídas de voltaje debido a resistencias en serie.

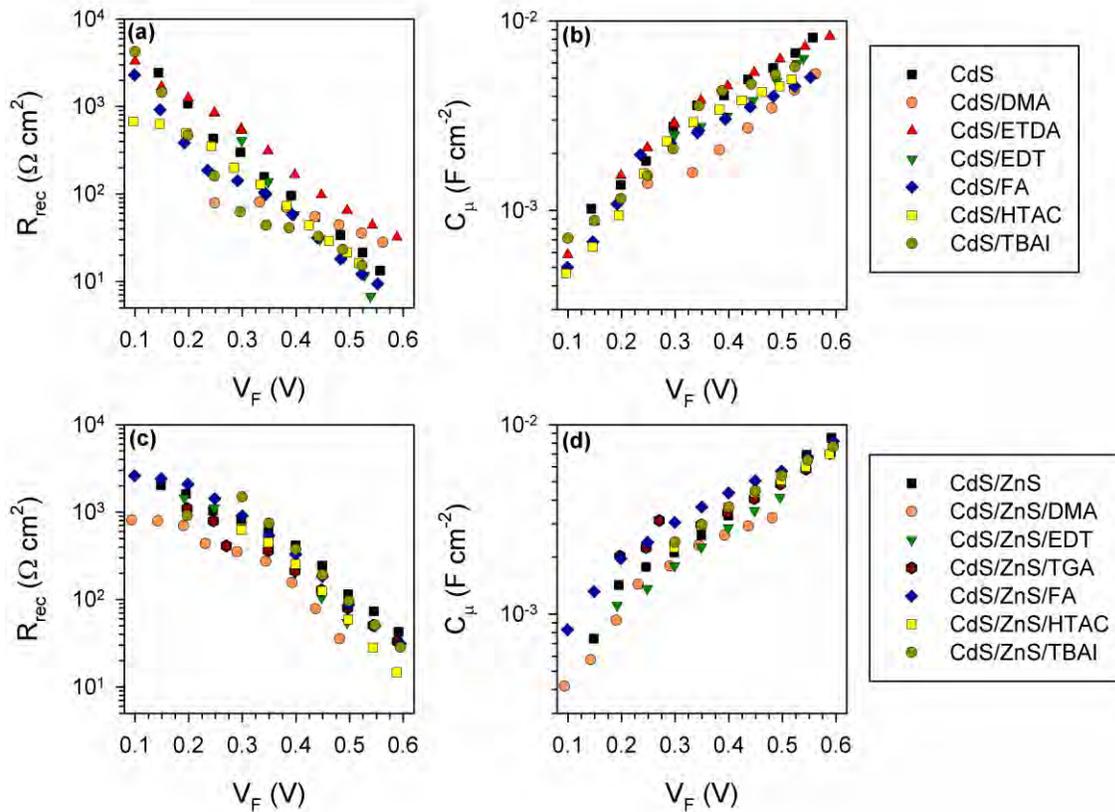


Figura 5.5. Resistencia a la recombinación R_{rec} , obtenido por mediciones de IS bajo condiciones de oscuridad para las muestras de CdS (a), CdS/ZnS (c) y capacitancia química C_{μ} de CdS, (b) y CdS/ZnS (d).

Comparando R_{rec} y C_{μ} es posible descifrar el origen de la variación en V_{oc} . Un mayor V_{oc} puede ser producto de un desplazamiento en la banda de conducción del TiO_2 o de una disminución de la recombinación. Los desplazamientos de la BC del TiO_2 se identifican por desplazamientos horizontales en C_{μ} a altos potenciales (Figura 5.5 b,d), mientras que la reducción en recombinación se interpreta como un incremento en R_{rec} . Estos procesos de recombinación corresponden a recombinación de electrones en el TiO_2 con estados aceptores del material absorbedor o con el electrolito. Tomando en cuenta estas consideraciones, se pueden explicar algunas variaciones producto de la pasivación. El CdS pasivado con ETDA muestra el mayor valor de R_{rec} mientras los cambios en la BC del TiO_2 no son evidentes, lo que ocasiona que el incremento de V_{oc} no sea mucho, en claro contraste con la pasivación con DMA, donde se presentan corrimientos de la BC del TiO_2 (Figura 5.5b).

Las diferencias de comportamiento observadas con la pasivación inorgánica (HTAC, TBAI) para CdS y CdS/ZnS se explican con los valores de las resistencias de recombinación. Los electrodos de CdS pasivados con Cl^- presentan mayor R_{rec} que los pasivados con I^- (Figura 5.5a). Sin embargo, los valores relativos de R_{rec} son opuestos para CdS/ZnS, por lo que consecuentemente en este electrodo el mejor comportamiento se obtiene con I^- .

Al observar que los mejores resultados se obtuvieron con CdS/ZnS y encontrando diferencias importantes con los diferentes tratamientos superficiales, se decidió aplicar antes y después de la sensibilización con calcogénuros, obteniendo por ejemplo una configuración CdS/pasivador/ZnS/pasivador; en esta configuración se probaron las aminas, tioles y el pasivador inorgánico. Como se indica en la Figura 5.6 y en la Tabla 9, los tratamientos mejoraron el comportamiento de las celdas respecto a los obtenidos después de someterlos a pasivación simple. La Figura 5.6 muestra las curvas J-V y la Tabla 9 resume los parámetros de celda; en todos los casos, el comportamiento del dispositivo mejora respecto al dispositivo de referencia CdS/ZnS. El valor de FF para EDT presentó un incremento del 20%.

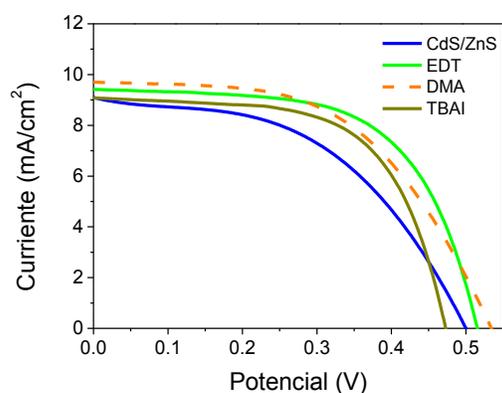


Figura 5.6. Curvas J-V de dispositivos con Doble pasivación superficial.

Tabla 9. Parámetros de celda solar, Figura 5.6

| | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA/cm ²) | FF (%) | η (%) |
|----------------|--------------|--------------------------------|--------|------------|
| CdS/ZnS | 0.500 | 9.08 | 49.6 | 2.23 |
| EDT | 0.515 | 9.60 | 60.1 | 2.97 |
| DMA | 0.534 | 9.78 | 52.9 | 2.76 |
| TBAI | 0.472 | 9.07 | 62.2 | 2.67 |

Aunque el CdS es un excelente material para el análisis y optimización de diferentes tratamientos y procedimientos para QD, su eficiencia está limitada por su brecha de banda,

en contraste con el PbS que tiene una menor brecha lo que permite extender la absorción de luz hacia la región infrarrojo cercano (Figura 5.7).

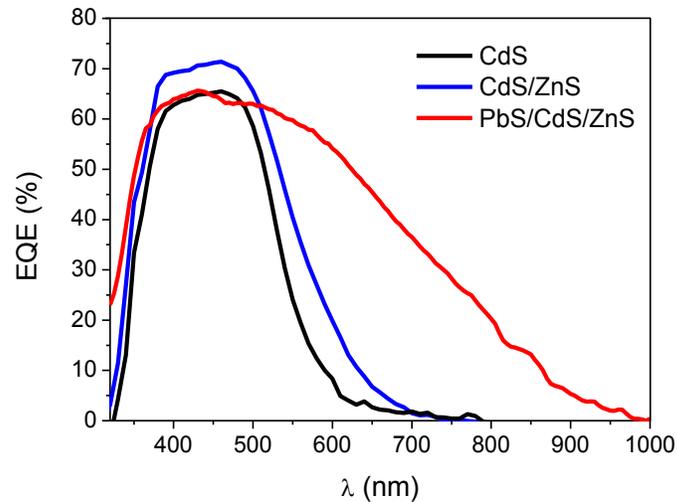


Figura 5.7. Eficiencia cuántica, $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Polisulfuros}/\text{Cu}_2\text{S}$; $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Polisulfuros}/\text{Cu}_2\text{S}$ $\text{TiO}_2/\text{PbS}/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{Polisulfuros}/\text{Cu}_2\text{S}$.

Tomando estas ventajas del sensibilizador y usando la metodología de doble pasivación y co-sensibilización PbS/CdS/ZnS, se obtuvieron importantes mejoras (Figura 5.8, Tabla 10). Con EDT se reporta una eficiencia $\eta=4.65$, que incrementa 11% la obtenida sin tratamientos superficiales.

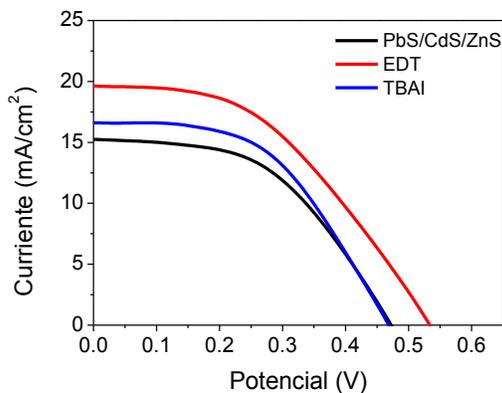


Figura 5.8. Curvas J-V de dispositivos con doble pasivación basada en PbS/CdS/ZnS.

Tabla 10. Parámetros de celda, Figura 5.8

| | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | FF (%) | η (%) |
|-------------------------|---------|---------------------------|--------|------------|
| PbS/CdS/ZnS | 0.471 | 15.37 | 49.8 | 3.57 |
| EDT^{a)} | 0.532 | 19.64 | 44.5 | 4.65 |
| EDT^{b)} | 0.529 | 16.98 | 45.6 | 4.09 |
| TBAI | 0.468 | 16.63 | 50.7 | 3.94 |

Se nota, además, que el principal aumento no es debido al FF si no a incrementos en la fotocorriente, lo que habla de cambios superficiales importantes que mitigan las pérdidas de portadores fotogenerados.

Conclusiones

El efecto de la pasivación en QDSSC con compuestos orgánicos e inorgánicos se estudió a detalle en este capítulo. En el caso de pasivadores orgánicos, las aminas y tioles mostraron mejores resultados respecto a grupos carboxílicos. En el caso del tratamiento superficial con I^- y Cl^- , los resultados muestran un mejor comportamiento de celda dependiendo del material (CdS, CdS/ZnS). Mediante estrategias como la doble pasivación y co-sensibilización se alcanzaron eficiencias del 4.65% para PbS/CdS/ZnS.

Referencias

- [1] N. Guijarro; J.M. Campiña; Q. Shen; T. Toyoda; T. Lana Villareal; R. Gómez. Uncovering the role of the ZnTreatment in the performance of quantum dot sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem, Phys* **2011**, 13, 12024-12032.
- [2] Q. Shen; J. Kobayashi; L. Diguna; T. Toyoda. Effect of ZnS coating on the photovoltaic properties of CdSe quantum dot sensitized solar cells. *J.Appl. Phys.* **2008**,103, 184304.
- [3] I. Mora-Seró; S. Giménez; f. Fabregat-Santiago; R. Gómez; Q. Shen; T. Toyoda; J. Bisquert. Recombination in quantum dots sensitized solar cells. *Acc. Chem Res*, **2009**, 42, 1848-1857.
- [4] R..H. Ip; S.M. Thon; S. Hoogland; O. Voznyy; D. Zhitomirsky; R. Debnath; L. Levina; L.R. Rollny; G.H. Carey; A. Fishcher. Hybrid passivated colloidal quantum dot solid. *Nat. Nanotechnol.* **2012**,7, 577-582.
- [5] J. Tang; K.W. kemp; S. Hoogland; K.S. Jeong; H. Liu; L. Levina; M. Furukawa; X. Wang; R. Debnath; D. Cha. Colloidal quantum dot photovoltaics using atomic ligand passivation. *Nat. Mater* **2011**, 10, 765-771.

Capítulo VI

Conclusiones generales y perspectivas de trabajos futuros.

6.1 Conclusiones generales.

Se abordó el estudio de materiales unidimensionales sensibilizados con semiconductores, particularmente el uso de matrices de TiO₂ 1D sensibilizadas con calcogénuros. Algunas conclusiones generales de acuerdo con los objetivos específicos se citan a continuación, así como las perspectivas de trabajos futuros.

- ❖ Se encontró que la hipótesis de mejorar el transporte electrónico debido a la geometría 1D de la matriz de óxido de titanio debe de tomar en cuenta las pérdidas de área superficial del material 1D respecto al de nanopartícula. Se encontraron nuevos fenómenos limitantes a nivel de la interfaz TiO₂/Bi₂S₃, que tienen que ver con la recombinación electrónica.
- ❖ Los parámetros de tiempo y temperatura de baño químico del Bi₂S₃ resultaron eficaces para controlar el grado de cobertura y espesor de la película absorbadora, pero no hubo evidencia de que se incidiera en el tamaño de partícula y posicionamiento de las bandas de conducción y de valencia. Por otro lado, el tiempo de depósito modifica la relación Bi/S lo que impacta en la naturaleza de las trampas y tiempo de vida del electrón: Los estudios de la función de trabajo sugieren el “pinchamiento de los niveles de Fermi” lo que es un Voc en estos sistemas.
- ❖ Los estudios de pasivación con compuestos orgánicos e inorgánicos mostró un sensible aumento en el desempeño de celdas de TiO₂ sensibilizados con calcogénuros (puntos cuánticos). Los compuestos orgánicos aminas y tioles manifestaron mejores resultados respecto a grupos carboxílicos. Los agentes pasivadores como el yodo y el cloro dependen del semiconductor. La doble pasivación y co-sensibilización fue la estrategia que permitió obtener altas

eficiencias, cercanas, al objetivo tecnológico comprometido en este estudio doctoral.

6.2 Perspectivas

Como continuación de este trabajo se sigue abordando las siguientes líneas de investigación.

- Estudiar el efecto de barreras bloqueadoras en la matriz de óxido de titanio.
- Incorporar nuevas estrategias en la construcción de matrices 1D con la finalidad de incrementar el área superficial.
- Sensibilizar matrices de diferentes óxidos con Bi_2S_3 , en donde las limitaciones en el potencial de circuito abierto sean superadas.
- La pasivación con compuestos orgánicos e inorgánicos a nivel de la matriz de óxido de titanio es un tema importante a considerar, que podría proporcionar un mayor entendimiento de las limitantes en celdas sensibilizadas con puntos cuánticos.