



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**“Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio  
asistida por microondas para su aplicación en celdas  
solares”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**ARMANDO CONTRERAS QUEZADA**

**DIRECTORES DE TESIS: Dra. María Elena Nicho Díaz**

**Dra. Claudia Martínez Alonso**

**SINODALES: Dra. Hailin Zhao Hu**

**Dr. Darwin Mayorga Cruz**

**Dr. J. Jesús Castrellón Uribe**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**DICIEMBRE, 2018**

## Resumen

Nanopartículas de dióxido de titanio fueron obtenidas a través del calentamiento asistido por método de microondas. Caracterización UV-vis por reflectancia difusa fue usada para el cálculo del gap de energía, logrando obtener valores de 3.28-3.30 eV. Los patrones de difracción de rayos x mostraron que la orientación preferencial de las nanopartículas se da en el plano (101), la fase presente es anatasa pura y cristalina a baja temperatura. El tamaño de cristal fue obtenido con la ecuación de Scherrer, para síntesis realizadas a 180 °C con fuente Isopropóxido de Ti el tamaño de cristal fue de 9 nm y con fuente Butóxido de Ti de 7.37 nm, para las dos fuentes a 200 °C el tamaño de cristal se encontró en 10.55-19.88 nm. Las imágenes de SEM mostraron la morfología de las nanopartículas en forma de granos cuadrados distorsionados con un buen control en el tamaño y homogeneidad. El análisis de propiedades ópticas para los depósitos de películas realizadas de las nanopartículas para su aplicación en celdas solares híbridas fue realizado por UV-Vis, %T en películas se encuentra alrededor de un 80% y %R menor al 5% para depósitos realizados con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por microondas, con la solución preparada a baja concentración. Para conocer el espesor de las películas fue necesario utilizar equipo de Perfilometría y la caracterización eléctrica de las celdas solares híbridas se realizó en un equipo de simulador solar, la mayor eficiencia obtenida por contacto de las celdas es de 5.77 %, con TiO<sub>2</sub>-cp sonicado (cp-capa compacta) y nanopartículas sin tratamiento TiO<sub>2</sub>-np (np-nanopartículas).

## Abstract

Nanoparticles of titanium dioxide were obtained through microwave-assisted heating. The UV-vis characterization by diffuse reflectance was used to calculate the band gap, obtaining values of 3.28-3.30 eV. The X-ray diffraction patterns showed that the preferential orientation of the nanoparticles is given in the plane (101), the present phase is pure anatase and crystalline at low temperature. The crystal size was obtained with the Scherrer equation, for synthesis carried out at 180 °C with Ti-Isopropoxide source, the crystal size was 9 nm and with Ti-Butoxide source of 7.37 nm, for the two sources at 200 °C the crystal size was found of 10.55-19.88 nm. The SEM images showed the morphology of the nanoparticles in the form of distorted square grains with good control in the size and homogeneity. The analysis of optical properties for film deposits made of nanoparticles for application in hybrid solar cells was carried out by UV-Vis, % T in films is around 80% and % R less than 5% for deposits made with TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by microwaves, with the solution prepared at low concentration. To know the thickness of the films it was necessary to use equipment of Profilometry and the electrical characterization of the hybrid solar cells was carried out in solar simulator equipment, the highest efficiency obtained by contact of the cells was of 5.77%, with sonicated TiO<sub>2</sub>-cp (cp-compact layer) and nanoparticles without TiO<sub>2</sub>-np treatment (np-nanoparticles).

## **Agradecimientos**

Antes que todo el agradecimiento es a dios por permitir culminar este trayecto de vida y una experiencia que me ha brindado un panorama general en el área de investigación, porque sin su fe esto no hubiese sido posible, y por permitirme seguir vivo y sano.

**A mis padres:** José Salustio Contreras Contreras y Petra María Quezada Torres

Que en todo momento ellos estuvieron ahí dando hasta su ultimo peso para que yo pudiese concluir la carrera, además de su gran apoyo moral y de padres que siempre me han brindado su gran amor y cariño, todo se lo debo gracias a ellos ya que solo no lo hubiese logrado.

**A mi esposa e hijas:** Miriam Guadalupe Damián Martínez, Leylani Abril Contreras Damián y la más pequeñita Samantha Contreras Damián

Gracias por su paciencia y a pesar de que no estuve el tiempo suficiente con ustedes comprendieron que era por el bien de todos, y a mi esposa ya que fue un gran apoyo motivacional, todos los días en aquellos momentos que me sentía inseguro y con sus consejos y motivaciones fue como fui perdiendo el miedo de arriesgar y ser mejor cada día, sin importar ningún límite.

**A mis hermanos:**

Que a pesar de que no estuvieron aquí conmigo; son de gran orgullo ya que también están al pendiente de uno, y sobre todo el que te motiven a seguir dando tu mejor esfuerzo a cada día, para que las cosas sucedan como uno quiere, sin vuelta regresiva.

**A mis asesores de tesis y sinodales:** Dra. Ma. Elena Nicho Díaz y Dra. Claudia Martínez Alonso, Dr. Darwin Mayorga Cruz, Dra. Hailin Zhao Hu y al Dr. Jesús Castrellón Uribe.

Ya que les debo bastante, en primera por su conocimiento brindado para culminar la experimentación y tesis, así mismo por ser grandes personas humildes y sinceras que me llevaron por un buen camino desde principio a fin, por las clases impartidas y a Dra. Hailin Zhao Hu porque me brindo conocimiento y además de trabajar en su laboratorio y poder llevar a cabo la experimentación adecuada a través de equipo de microondas.

**A todos mis amigos y compañeros de clase:**

por ser de gran apoyo como compañeros y lograr llevarnos bien con todos, por sus consejos y paciencia por algunos conceptos de alguna materia que no conocía y ellos estaban ahí para resolver alguna pequeña duda, por su valiosa amistad.

También a todas las personas que me brindaron su apoyo en las diferentes técnicas de caracterización: SEM (Rogelio Moran), XRD (Dr. Rene Guardian), UV-Vis (Yareli Colín). Y sobre todo a Paola Marcela Moreno Romero y Dr. Asiel Neftalí Corpus Mendoza por apoyo en la elaboración de las celdas solares.

A la institución de CONACYT por la beca otorgada, de gran apoyo para realizar los estudios de posgrado, y que fue de motivación para poder seguir adelante con estos estudios y lograr así finalizarlos, gracias por todo el apoyo brindado.

Por otra parte, agradezco al CONACyT: Proyecto CB-2015/Proyecto No.255512 y al “FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA” a través de CEMIE-Sol/27 (Proyecto No. 207450), por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto de investigación.

No obstante, también mis más sinceros agradecimientos a los financiamientos otorgados por los proyectos: CONACyT-Fronteras de la Ciencia 2016 No. 2024 PAPIIT-UNAM IN102619.

## ÍNDICE GENERAL

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Agradecimientos.....	3
<b>Capítulo 1. Antecedentes.....</b>	<b>15</b>
1.1 Justificación.....	17
1.2 Hipótesis.....	19
1.3 Objetivos.....	19
1.4 Objetivo general.....	19
1.5 Objetivos específicos.....	19
<b>Capítulo 2. Marco Teórico.....</b>	<b>20</b>
2.1 Estructuras cristalinas de dióxido de titanio y su aplicación en celdas solares.....	20
2.2 Métodos para sintetizar TiO <sub>2</sub> -np.....	21
2.2.1 Método solvotermal.....	21
2.2.2 Método sol-gel.....	22
2.2.3 Método de calentamiento asistido por microondas.....	24
2.2.3.1 Interacción de las microondas con la materia.....	25
2.3 Métodos de depósito de TiO <sub>2</sub> -np.....	26
2.3.1 Método spin coating.....	26
2.3.2 Serigrafía.....	28
2.3.3 Spray pirolisis.....	28
<b>Capítulo 3. Desarrollo teórico experimental.....</b>	<b>29</b>

3.1 Metodología experimental.....	29
3.2 Materiales y equipos usados.....	30
3.3 Procedimiento de síntesis de TiO <sub>2</sub> -np por calentamiento asistido por microondas.....	30
3.4 Caracterizaciones realizadas a las TiO <sub>2</sub> -np.....	34
3.4.1 Difracción de rayos x (XRD).....	34
3.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	35
3.4.3 Espectroscopia UV-Vis: reflectancia difusa, reflectancia especular y transmitancia.....	35
3.4.4 Perfilometría.....	36
<b>Capítulo 4. Discusión de Resultados.....</b>	<b>37</b>
4.1 Difracción de rayos x (XRD).....	37
4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	45
4.2.1 SEM baja resolución y análisis de EDS en película depositada por método spin coating para su aplicación en celdas solares.....	51
4.2.2 Espectroscopia UV-Vis: reflectancia difusa, reflectancia especular y Transmitancia.....	55
4.2.3 Depósito de películas de TiO <sub>2</sub> -np por spin coating solución de microondas y dispersión en solventes.....	59
4.2.4 %T y %R para las películas de TiO <sub>2</sub> -np con solución del Microondas.....	61
4.2.5 Band gap calculado en películas de TiO <sub>2</sub> -np con solución de microondas.....	63

4.2.6 %T y %R de películas depositadas con TiO <sub>2</sub> -np dispersas en etanol e isopropanol.....	66
4.2.7 Band gap calculado en películas con TiO <sub>2</sub> -np dispersas en etanol e isopropanol.....	71
4.2.8 Optimización del depósito de TiO <sub>2</sub> -np dispersas en isopropanol depositadas sobre FTO, FTO/TiO <sub>2</sub> -cp y vidrio Corning a baja concentración.....	72
4.3 Comparación del %T en FTO/TiO <sub>2</sub> -cp/TiO <sub>2</sub> -np y vidrios Corning.....	74
4.3.1 Comparación de reflectancia dependiendo del sustrato.....	76
4.3.2 Band gaps calculados para las muestras depositadas sobre FTO/TiO <sub>2</sub> -cp/TiO <sub>2</sub> -np y vidrios Corning por relación de Tauc y coeficiente de absorción.....	77
4.4 Perfilometría.....	78
4.4.1 Comparaciones gráficas de espesor de las películas de TiO <sub>2</sub> -np depositadas por spin coating dispersas en solventes y solución de microondas.....	81
4.4.2 Depósitos de TiO <sub>2</sub> -np a baja concentración.....	82
4.5 Desarrollo y caracterización eléctrica de celdas solares de perovskita.....	84
4.5.1 Depósito de TiO <sub>2</sub> -np a baja concentración como ETL en celdas solares de perovskita con TiO <sub>2</sub> -cp convencional.....	87
4.5.2 Depósito de TiO <sub>2</sub> -np a baja concentración como ETL en celdas solares de perovskita con TiO <sub>2</sub> -cp sonificado.....	92
<b>Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro.....</b>	<b>99</b>
Referencias.....	103

## Índice de tablas

Núm. de tabla	Contenido	Página
Tabla 1.1	Estado del Arte, eficiencias y tipos de celdas que se han realizado con TiO <sub>2</sub> .	17
Tabla 3.2	VARIABLES modificadas para las fuentes de titanio.	31
Tabla 3.3	Parámetros utilizados en equipo de microondas MARS 6 CEM.	32
Tabla 4.4	Caracterización de XRD realizada a las TiO <sub>2</sub> -np.	38
Tabla 4.5	Ángulos y planos obtenidos por XRD. Síntesis corridas a 180 °C y 200 °C, con fuente Butóxido de Titanio e Isopropóxido de Titanio.	43
Tabla 4.6	Cálculo del tamaño de cristal a partir de la ecuación de Debye Scherrer para las síntesis de TiO <sub>2</sub> -np obtenidas por método de microondas.	45
Tabla 4.7	Análisis de EDS para la síntesis de TiO <sub>2</sub> -np 180 °C, tiempo de reacción 2 minutos, fuente Isopropóxido de Titanio y Butóxido de Titanio.	50
Tabla 4.8	Análisis de EDS para la síntesis TiO <sub>2</sub> -np 200 °C, tiempo de reacción 2 minutos, fuente Isopropóxido de Titanio y Butóxido de Titanio.	51
Tabla 4.9	Análisis elemental de TiO <sub>2</sub> -np película depositada sobre FTO un ciclo de depósito, horneada a 550 °C, SEM baja resolución, zona gris y oscura.	54
Tabla 4.10	Parámetros de las síntesis corridas por método de microondas TiO <sub>2</sub> -np y band gaps calculados.	57

Tabla 4.11	Parámetros de las síntesis corridas por método de microondas TiO <sub>2</sub> -np y band gaps calculados.	58
Tabla 4.12	Parámetros spin coating para los depósitos de la solución de microondas.	60
Tabla 4.13	Parámetros spin coating para los depósitos realizados con TiO <sub>2</sub> -np dispersas en isopropanol y etanol.	60
Tabla 14.4	Band gap calculado para las películas realizadas por método spin coating con TiO <sub>2</sub> -np solución de microondas obtenidas por relación de Tauc.	66
Tabla 4.15	Condiciones de depósito de las TiO <sub>2</sub> -np, muestras depositadas a baja concentración dispersas en isopropanol.	73
Tabla 4.16	Cálculo del band gap obtenido por relación de Tauc y en relación al coeficiente de absorción.	78
Tabla 4.17	Espesor obtenido por perfilometría a películas de TiO <sub>2</sub> -np con solución de microondas.	79
Tabla 4.18	Espesor obtenido de TiO <sub>2</sub> -np dispersas en etanol e isopropanol.	80
Tabla 4.19	Medición de espesores por perfilometría de las TiO <sub>2</sub> -np depositadas sobre FTO/TiO <sub>2</sub> -cp y vidrio Corning.	83

Tabla 4.20	Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita con TiO <sub>2</sub> -np.	90
Tabla 4.21	Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita sin TiO <sub>2</sub> -np.	92
Tabla 4.22	Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita sin TiO <sub>2</sub> -np, realizadas con TiO <sub>2</sub> -cp sonicado y fuera de la cámara de guantes.	95
Tabla 4.23	Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita con TiO <sub>2</sub> -np, realizadas con TiO <sub>2</sub> -cp sonicado y fuera de la cámara de guantes.	97
Tabla 4.24	Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita con TiO <sub>2</sub> -np sin tratamiento térmico, realizadas con TiO <sub>2</sub> -cp sonicado y fuera de la cámara de guantes.	99

## Índice de figuras

<b>Núm. De Fig.</b>	<b>Contenido</b>	<b>Pagina</b>
Fig. (2.1)	Etapas que involucran al proceso sol gel.	23
Fig. (2.2)	Distribución y comparación de la temperatura en método convencional y radiación de microondas.	25
Fig. (2.3)	Medio de interacción del campo electromagnético con la materia.	26
Fig. (2.4)	Proceso de depósito técnica spin coating.	27
Fig. (2.5)	Esquema general de depósito, técnica spray pirólisis.	29
Fig. (3.6)	Muestras de TiO <sub>2</sub> -np obtenidas por método de microondas 1 y 2 a 180 °C y 200 °C fuente Isopropóxido de Titanio, 3 y 4 misma temperatura con fuente Butóxido de Titanio.	33
Fig. (4.7)	Análisis XRD, comparación de efecto de temperatura para las síntesis de TiO <sub>2</sub> -np obtenidas por método de calentamiento asistido por microondas, a temperaturas 180 °C y 200 °C con fuente Isopropóxido de Titanio.	41
Fig. (4.8)	Análisis XRD, comparación de efecto de temperatura para las síntesis de TiO <sub>2</sub> -np obtenidas por método de calentamiento asistido por microondas, a temperaturas 180 °C y 200 °C con fuente Butóxido de Titanio.	42
Fig. 4.9	(A) Morfología de TiO <sub>2</sub> -np sintetizado por método de microondas temperatura de reacción 180 °C. Y (B) 200 °C con Isopropóxido de Titanio, tiempo de reacción 2 minutos con un aumento de 200000 k.	46

Fig. 4.10	(A) Morfología de TiO <sub>2</sub> -np sintetizado por método de microondas temperatura de reacción 180 °C. Y (B) 200 °C con Butóxido de Titanio, tiempo de reacción 2 minutos con un aumento de 200000 k.	47
Fig. (4.11)	Análisis de EDS de TiO <sub>2</sub> -np sintetizada por método de microondas. Temperatura de reacción 180 °C, fuente Isopropóxido de Titanio, tiempo de reacción de 2 minutos.	48
Fig. (4.12)	Análisis EDS de TiO <sub>2</sub> -np sintetizada por método de microondas, temperatura de reacción 180 °C, fuente Butóxido de Titanio, tiempo de reacción de 2 minutos.	49
Fig. (4.13)	Morfología TiO <sub>2</sub> -np de película depositada sobre FTO con un ciclo de depósito, horneada a 550 °C, SEM baja resolución.	52
Fig. (4.14)	Análisis EDS zona oscura muestra de TiO <sub>2</sub> -np película depositada sobre FTO con un ciclo de depósito, horneada a 550 °C, SEM baja resolución.	52
Fig. (4.15)	Análisis EDS zona gris muestra de TiO <sub>2</sub> -np película depositada sobre FTO con un ciclo de depósito, horneada a 550 °C, SEM baja resolución.	53
Fig. (4.16)	Mapeo general realizado con equipo SEM baja resolución a película de TiO <sub>2</sub> -np depositada por método spin coating, con un ciclo de depósito, horneo a 550 °C.	55
Fig. (4.17)	Band gap calculado a TiO <sub>2</sub> -np por relación Kubelka Munk y Tauc, fuente Isopropóxido de Titanio 180 °C y 200 °C.	56

Fig. (4.18)	Band gap calculado, TiO <sub>2</sub> -np por relación Kubelka Munk y Tauc, fuente Butóxido de Titanio 180 °C y 200 °C.	57
Fig. (4.19)	Película TiO <sub>2</sub> -np depositada por spin coating, un ciclo de depósito horneadas a 550 °C por una hora, (A 7000 rpm y B 4000 rpm).	61
Fig. (4.20)	%T películas depositadas con solución de microondas.	62
Fig. (4.21)	%R películas depositadas con solución de microondas.	63
Fig. (4.22)	Band gap calculado por relación de Tauc, para las muestras depositadas por spin coating con solución de microondas, (A, 4000 rpm y B, 7000 rpm).	65
Fig. (4.23)	(A) % T y (B) % R para películas depositadas con TiO <sub>2</sub> -np dispersas en etanol.	68
Fig. (4.24)	(A) % T y (B) % R para las películas depositadas con TiO <sub>2</sub> -np dispersas en isopropanol.	70
Fig. (4.25)	Band gap calculado por relación de Tauc, para las muestras depositadas por spin coating, TiO <sub>2</sub> -np dispersas en etanol (A) e isopropanol (B).	71-72
Fig. (4.26)	Depósito de TiO <sub>2</sub> -np solución a baja concentración sobre FTO/TiO <sub>2</sub> -cp, un ciclo, horneado a 450 °C por una hora.	74
Fig. (4.27)	Comportamiento %T de TiO <sub>2</sub> -np depositadas sobre vidrio Corning y FTO/TiO <sub>2</sub> -cp y sin TiO <sub>2</sub> -np solo FTO/TiO <sub>2</sub> -cp.	75

Fig. (4.28)	Comportamiento %R de TiO <sub>2</sub> -np depositadas sobre vidrio Corning y FTO/TiO <sub>2</sub> -cp y sin TiO <sub>2</sub> -np solo FTO/TiO <sub>2</sub> -cp.	77
Fig. (4.29)	Medición de espesor por perfilometría de las TiO <sub>2</sub> -np dispersas en isopropanol, depósito por spin coating a 5000 rpm.	82
Fig. (4.30)	Medición de espesor por perfilometría de las TiO <sub>2</sub> -np solución de microondas, depósito por spin coating a 5000 rpm.	82
Fig. (4.31)	Setup de medición de las celdas solares de perovskita, en simulador solar y sus respectivos componentes.	85
Fig. (4.32 A y B)	Esquema general de dispositivos fotovoltaicos de perovskita con y sin TiO <sub>2</sub> -np y diagrama de bandas.	87
Fig. (4.33 A y B)	Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita con TiO <sub>2</sub> -np sintetizadas por método de microondas.	88-89
Fig. (4.34 A y B)	Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita sin TiO <sub>2</sub> -np solo capa TiO <sub>2</sub> -cp.	91
Fig. (4.35 A y B)	Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita sin TiO <sub>2</sub> -np.	93-94
Fig. (4.36 A y B)	Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita con TiO <sub>2</sub> -np horneadas a 450 °C por una hora.	96
Fig. (4.37 A y B)	Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita con TiO <sub>2</sub> -np sin tratamiento térmico.	98

## Capítulo 1. Antecedentes

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material semiconductor que ha sido extensamente estudiado por décadas, ya que tiene propiedades como: band gap de 3.2 eV y alto índice de difracción. La capacidad que tiene el  $\text{TiO}_2$  para dispersar la luz y, así mismo, reflejarla, permiten su aplicación en: fotocatalisis, celdas solares, sensores y baterías de litio por mencionar solo algunos de sus usos [1 y 2]. Lo que lo hace especial es que, dependiendo del tipo de síntesis, así como de los precursores a utilizar se obtienen diferentes morfologías que son aprovechadas en diferentes áreas o dependiendo de la aplicación que se le quiera dar. Para la realización de síntesis existen varios métodos que permiten la obtención del material de dióxido de titanio, por ejemplo: sol gel, un método muy tradicional que se ha empleado para sintetizar nanocristales de  $\text{TiO}_2$ , permite obtener el material de forma amorfa. Por otro lado, se requiere de un tratamiento térmico a alta temperatura para lograr la cristalización, lo que conlleva a un incremento en costo de energía y el cristal tiende a crecer de forma no controlada causando aglomeraciones [3]. Otras técnicas para sintetizar  $\text{TiO}_2$  son: síntesis solvotermal e hidrotérmica, hidrólisis térmica, síntesis sonoquímica, síntesis con calentamiento asistido por microondas y algunas que son combinaciones de ellas, entre otras [4].

Como se mencionó anteriormente, el  $\text{TiO}_2$  ha mostrado mucho interés en las últimas décadas debido a sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas, por ejemplo, a partir de la teoría de densidad funcional (DFT por sus siglas en inglés) y dependiendo de la aproximación aplicada se han obtenido valores del band gap electrónico de (1.94, 3.60, 3.73, y 4.05 eV).

Además, el  $\text{TiO}_2$  posee buena estabilidad química y térmica [5 y 6]. En su aplicación en celdas solares el  $\text{TiO}_2$  es más usado en fase anatasa, para que la película de  $\text{TiO}_2$  funcione bien consideran que éste debe de tener un diámetro de partícula menor a 30 nm. Para lograr una buena adherencia de la capa depositada, así como buena cristalinidad es necesario realizar un tratamiento térmico alrededor de los 450 °C durante un tiempo no superior a 1 hora, ayudando al reordenamiento de las partículas y a que exista una mayor conectividad entre ellas [7]. Una de las aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  es en celdas solares híbridas, las celdas solares híbridas de perovskita, las cuales tienen un campo de investigación muy amplio debido a que se han obtenido muy buenas eficiencias alrededor de 22.1 %. Lo anterior las hace buenas candidatas para la conversión de energía solar a eléctrica, además, de que son celdas que se pueden fabricar a bajo costo, procesables en solución, gran área y la fabricación de dispositivos flexibles [8]. Existen varias técnicas para su depósito como son: spin-coating, esta técnica requiere de generación de vacío y velocidad de giro del sustrato que determinará el grosor de la película, también requiere de una aceleración centrífuga que permite que el material se distribuya sobre el sustrato de manera homogénea, así como de un tiempo de giro del sustrato [9]. Hay equipos que utilizan el gas de nitrógeno para generar una atmósfera inerte más controlada que ayuda a ciertos materiales a evitar la absorción de humedad [10]. Diferentes configuraciones de celdas se han realizado, con diferentes capas semiconductoras y materiales absorbedores de la luz, como es la perovskita. Por otro lado,  $\text{TiO}_2$  ha adquirido excelentes eficiencias tal y como se reporta en este artículo [11]. En la tabla 1.1 se muestran los tipos de celdas que se han realizado con  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 1.1 Estado del Arte, eficiencias y tipos de celdas que se han realizado con TiO<sub>2</sub>.

Tipos de celdas	Eficiencias obtenidas
Sensibilizadas por colorantes TiO <sub>2</sub> mesoporoso	14% [12]
PSCs estructura regular TiO <sub>2</sub> -nanopartículas	20% [13]
PSCs estructura heterounión planar TiO <sub>2</sub> compacto	19% [13]
PSCs TiO <sub>2</sub> meso-superestructurado	17% [13]
PSCs heterounión planar invertida	18% [13]

### 1.1 Justificación

La energía solar, es un tipo de energía renovable y viable además de ser menos contaminante y amigable con el medio ambiente. Puede ser aprovechada para convertirla a energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico con el empleo de celdas solares. A lo largo de la historia las celdas solares se han clasificado en generaciones, primera generación: celdas solares realizadas a base de silicio cristalino, segunda generación clasifica a las celdas solares de película delgada donde se utilizan materiales como Teluro de cadmio (CdTe) o Cobre Zinc Sulfuro de Estaño (CuZnSnS). La tercera generación que se conoce como celdas solares emergentes incluye principalmente a las celdas solares orgánicas, y sensibilizadas con tinte (DSSC, por sus siglas en inglés). Las celdas orgánicas están compuestas por, polímeros absorbedores de luz, que son preparados por procesos en solución; se basan en heterouniones en bulto del material polimérico y derivados de carbón (fullerenos), las configuraciones de cada celda depende de la estructura y materiales a utilizar, pero existen celdas invertidas, de heterounión o tipo sándwich que contienen dos capas electrodos y una capa activa en medio, la capa activa es un material donador semiconductor (tipo-p) y un material semiconductor (tipo-n) el cual tiene la función principal de aceptar los

electrones [14 y 15]. Dentro de las celdas solares orgánicas se clasifican las celdas solares híbridas, que son una mezcla de un material orgánico y un inorgánico. Desde hace varios años las celdas solares híbridas han sido investigadas debido a que tienen un importante potencial en la generación de electricidad, además, esta tecnología es mucho más barata, así mismo, los materiales que se utilizan y los procesos de preparación y métodos son de bajo costo en relación con las celdas solares de primera y segunda generación [16 y 17]. Dentro de las celdas solares híbridas actualmente destacan las celdas de perovskita, que es un compuesto formado por  $ABX_3$  donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos [18]. La estructura de la celda consta de vidrio conductor (óxido de estaño dopado con flúor) FTO, ETL (capa transportadora de electrones) que es una capa delgada de  $TiO_2$  compacto,  $TiO_2$  mesoporoso o nanopartículas, material absorbedor perovskita, HTM (capa transportadora de huecos) y sus respectivos contactos de oro (Au) de la celda realizados a través de evaporación térmica. El  $TiO_2$  como ETL, en comparación con otros semiconductores comúnmente usados en celdas solares tiene ventajas debido a que su toxicidad es nula, esta es una de las razones por las que se trabajara con este semiconductor por ser de carácter amigable con el medio ambiente y además por tener buenas propiedades, ya que cuenta con un band gap de 3.2 eV, con su espectro de absorción en el cercano ultravioleta, estas son solo algunas de sus propiedades que son benéficas para distintas aplicaciones entre ellas la solar fotovoltaica [19]. En este trabajo se desarrolló una metodología para la síntesis de nanopartículas de  $TiO_2$  ( $TiO_2$ -np) las cuales posteriormente se utilizaron como capa tipo n en celdas solares híbridas.

Existen precursores de  $TiO_2$ -np de carácter comercial. Sin embargo, es importante la innovación de esta tecnología para mejorar su calidad, con la finalidad de un mejor desempeño de dispositivos fotovoltaicos.

## **1.2 Hipótesis**

Nanopartículas de Dióxido de Titanio son usadas en dispositivos fotovoltaicos como ETL, debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas. El tamaño de partícula, forma y estructura cristalina son factores importantes para el incremento en la eficiencia en celdas solares híbridas, el tamaño de partícula es importante para que funcione como una red interconectada que favorezca a una buena difusión de electrones.

## **1.3 Objetivos**

### **1.4 Objetivo general**

Desarrollar nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas por método de microondas para su aplicación como capa transportadora de electrones en celdas solares orgánicas híbridas.

### **1.5 Objetivos específicos**

Desarrollar un método adecuado para la obtención de  $\text{TiO}_2$ -np asistida por método de microondas.

Conocer la estructura y propiedades de  $\text{TiO}_2$ -np sintetizadas por método de microondas a través de diferentes técnicas de caracterización.

Aplicar las  $\text{TiO}_2$ -np en celdas solares orgánicas híbridas.

Caracterizar los parámetros eléctricos de las celdas solares orgánicas híbridas a partir de la curva J-V.

## Capítulo 2. Marco Teórico

### 2.1 Estructuras cristalinas de dióxido de titanio y su aplicación en celdas solares

El  $\text{TiO}_2$  es un material que presenta polimorfismo, es decir, presenta tres fases distintas que son: Rutilo (tetragonal), Anatasa (tetragonal) y Brookita (ortorrómbica) [20]. La fase que más se usa en dispositivos fotovoltaicos es la anatasa. Debido a que el  $\text{TiO}_2$ -np presenta un band gap para la fase anatasa alrededor de 3.2 eV, facilita la inyección del electrón en el material absorbedor de perovskita que a su vez se encuentra en contacto directo con la ETL, además, evita el bloqueo de huecos [21]. Las celdas solares de tercera generación como lo son las celdas solares de perovskita, son una opción viable y eficiente ya que pueden ser fabricadas a bajo costo, cabe añadir, que presentan alta eficiencia y baja toxicidad, preparación fácil y presentan una buena estabilidad [22]. Con  $\text{TiO}_2$ -np fase anatasa inclusive se puede realizar una capa compacta a baja temperatura agregando a la solución de nanopartículas diisopropóxido de titanio bis (acetilacetinado), este precursor es agregado directamente con una pequeña concentración en mol % a la solución de nanopartículas para el mejoramiento de la adherencia de las  $\text{TiO}_2$ -np, y el cierre de brechas de las mismas, o de alguna manera crea una mejor unión entre nanopartículas manteniéndolas más unidas [23].

Así mismo, la calidad de la película depende de varios factores, tales como: rugosidad, espesor, tamaño de poro, método depósito y condiciones de superficie [24].

## **2.2 Métodos para sintetizar TiO<sub>2</sub>-np**

El desarrollo de TiO<sub>2</sub>-np ha sido extensamente investigado a través de técnicas utilizadas tales como: Proceso hidrotermal, solvotermal, sol-gel, precipitación convencional, calentamiento asistido por microondas, entre muchas más [25]. Cada una tiene sus ventajas, desde el punto de vista de la investigación el método de síntesis de calentamiento asistido por microondas es muy eficiente ya que reduce costo, tiempo y mejor control de parámetros como, temperatura, presión, rampa de calentamiento, tiempo de reacción, etc. En particular, este método permite un calentamiento de la solución de manera uniforme que ayuda al incremento de la energía cinética de reacción alrededor de 2 o 3 órdenes de magnitud, comparado con otros métodos [26]. En el proceso de desarrollo de TiO<sub>2</sub>-np es importante la nucleación y crecimiento, por lo que el calentamiento por microondas permite que las fluctuaciones de temperatura no varíen tanto favoreciendo a un control más homogéneo de este fenómeno [27]. A continuación, se describe de manera breve el principio de los métodos de síntesis antes mencionados.

### **2.2.1 Método solvotermal**

Este método de síntesis de nanopartículas es muy parecido al método hidrotermal donde el solvente es el agua, se utiliza un recipiente cerrado para generar presión durante el proceso de reacción, el solvente es calentado ligeramente por encima del punto de ebullición, generando a su vez presión superior a la atmosférica. Sin embargo, al utilizar otros medios líquidos tales como: disolventes orgánicos o amoníaco líquido, etc. Entonces se está hablando de síntesis solvotermal. Estos métodos, son procesos en tiempo muy largos si se compara con la técnica de microondas u otros. Si hablamos de síntesis hidrotermal que son reacciones heterogéneas en presencia de un medio acuoso arriba de 100 °C y 1 bar. El objetivo de este método es lograr

una mejor disolución de los componentes de un sistema que a su vez, logren disolver o hacer reaccionar sustancias muy poco solubles en condiciones habituales. En este sentido, cuando el agua es calentada a una temperatura de 600 °C (se requiere de presión para evitar que pase al estado de vapor) existe una disociación de ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: que llega a ser  $10^{-6}$  en lugar de  $10^{-14}$ , lo que significa que a estas condiciones puede comportarse tanto como ácido o como base muy fuerte, por lo que los ataques ácido-base pueden llegar a ser muy agresivos [28].

### **2.2.2 Método sol-gel**

Es un método de bajo costo, por el cual se obtienen materiales de calidad, morfologías adecuadas, alta pureza, así como la facilidad de dopar para el mejoramiento de sus propiedades, facilidad de procesamiento, buen control estequiométrico, entre muchas otras. En este tipo de síntesis hay dos rutas conocidas: alcoxidos y no alcoxidos. Se pueden obtener diferentes tipos de óxidos con propiedades químicas y físicas adecuadas. En la ruta de no alcoxidos se utilizan sales inorgánicas como: nitratos, cloruros, acetilacetatos, etc. Aquí se requiere de la eliminación de anión inorgánico. La ruta alcoxido (es una de las más empleadas) principalmente se utiliza alcoxidos metálicos como principal material de partida. Este método involucra la formación de  $\text{TiO}_2$ -np sol o gel, precipitación por hidrólisis o condensación (con formación de polímero) alcoxidos de titanio [29].

El método de sol-gel consta principalmente de dos pasos:

Como primer paso, la etapa sol que se refiere a los coloides que se encuentran dispersos en la solución y que son aquellas partículas que presentan un diámetro entre 10-100 nm. En este proceso, los iones del metal se unen a la red por medio de enlaces de oxígeno.

El siguiente paso que es la formación del gel, se crea una red rígida de poros con tamaños submicrométricos y cadenas poliméricas que tienen una longitud media alrededor de una micra o superior. Conforme avanza el tiempo hay pérdida de agua con lo cual la mezcla se vuelve más densa, es decir, más viscosa por lo que ahora se tiene la formación de un sólido. Cuando la policondensación continúa la porosidad tiende a ser menor.

La Densificación ocurre a través de un tratamiento térmico que ayuda a la consistencia mecánica y a que el material sea más denso, además, de reducir sustancialmente el número de poros y su conectividad.

Para la obtención del material se pueden dar tres casos que consisten en:

1. Gelificación de la solución de las nanopartículas coloidales.
2. Formación de hidrólisis y policondensación de los precursores óxido o nitrato, y el secado del gel.
3. En la hidrólisis y policondensación de precursores alkóxido, se lleva a cabo un envejecimiento y secado a temperatura ambiente o bien en horno varios días [30]. En la figura 2.1 se pueden observar las etapas que requiere el proceso sol gel.

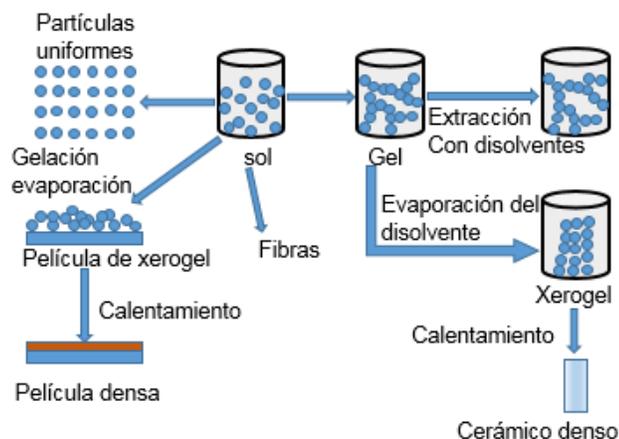


Fig. (2.1) Etapas que involucran al proceso sol gel.

### **2.2.3 Método de calentamiento asistido por microondas**

El método de microondas ha tenido un gran auge en los últimos años, esto es, debido a la fácil reproducibilidad del material a escala nanométrica, control en homogeneidad y tamaño, fácil de usar y sobre todo el tiempo en el que se logran obtener los productos, comparado con otros métodos como solvothermal o hidrottermal donde se llevan procesos muy largos en tiempo para la elaboración de las nanopartículas, además, de tener un buen control en los parámetros a monitorear como temperatura, presión, potencia, rampa de calentamiento, etc.

La radiación de microondas se produce por pérdidas dieléctricas, es decir, que la energía proveniente va a depender de las propiedades dieléctricas del disolvente o reactivo que se esté usando, esa energía de microondas se convierte en calor. Entre mayor sea la constante dieléctrica del material empleado habrá una mejor absorción por lo que el calentamiento logra ocurrir de manera más eficiente y rápido. Contrario al calentamiento convencional, que se produce por conducción y convección hacia el seno de la disolución y que a su vez el calentamiento no es de forma homogénea, para apreciar a detalle la diferencia de calentamiento en la figura 2.2 se muestra la distribución de calor por el método convencional y radiación de microondas [31 y 32].

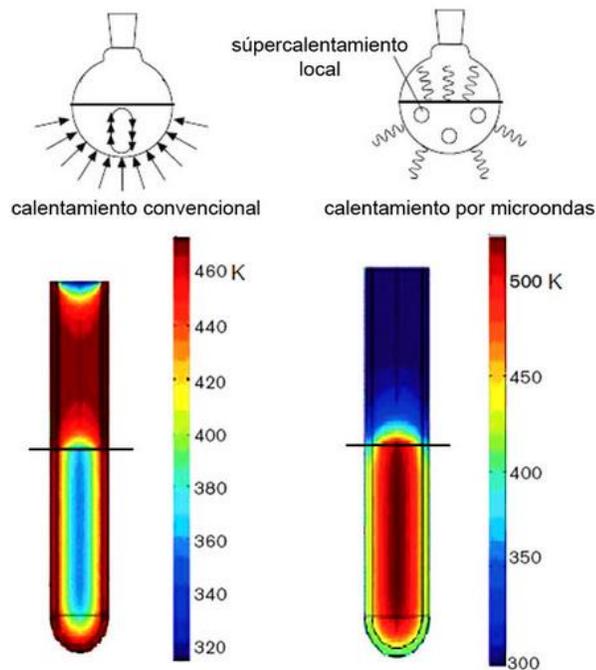


Fig. (2.2) Distribución y comparación de la temperatura en método convencional y radiación de microondas [31].

### 2.2.3.1 Interacción de las microondas con la materia

Una onda esta principalmente constituida por un campo eléctrico y un campo magnético. El campo eléctrico puede producir tres casos, que la onda electromagnética sea reflejada, transmitida o absorbida por el material. Existen varios grupos que relacionan la interacción de la radiación de microondas.

1. Materiales reflectantes: Aquellos materiales que son conductores y que disponen de electrones libres como es el caso de los metales, la onda que llega en ellos es reflejada y no permite el paso de esta a través del material.
2. Materiales transparentes: aquellos materiales que son aislantes o que cuentan con una pérdida dieléctrica baja, ya sea, el caso del vidrio, por

ejemplo, la onda puede atravesar fácilmente con una mínima atenuación.

3. Materiales absorbentes: Todos aquellos materiales dieléctricos pueden absorber la onda electromagnética que es transformada o liberada en forma de calor, en la figura 2.3 se observan estos fenómenos de interacción con la materia [33].

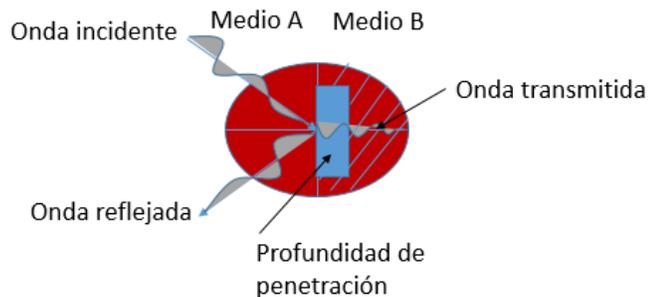


Fig. (2.3) Medio de interacción del campo electromagnético con la materia.

## 2.3 Métodos de depósito de $\text{TiO}_2$ -np

Existen diferentes métodos de depósito de nanopartículas, entre ellos se encuentran spin coating, serigrafía, sputtering, evaporación, depósito de capa atómica, spray pirólisis, entre otros. A continuación, se describen algunos de los métodos antes mencionados.

### 2.3.1 Método spin coating

El método spin coating es una técnica fácil de utilizar y además de ser de bajo costo, sobre todo, es aprovechada para depósitos de diferentes materiales. Esta técnica permite obtener capas muy uniformes, en tiempos bastante cortos, a condiciones de temperatura ambiente, o bien hay equipos que

cuentan con un gas de atmósfera inerte como Nitrógeno, que favorece el secado de las películas y se tiene un mejor control de la humedad para algunos tipos de muestras [34]. Los depósitos de spin coating pueden ser de manera dinámica o estática. A continuación, se muestran los pasos a seguir acerca del proceso de depósito a través de equipo spin coater modo estático, la diferencia entre el proceso estático y dinámico es que en proceso dinámico la solución es depositada mientras el sustrato está girando:

1. Una cantidad de la solución a depositar es dispensada a través del sustrato con micropipeta, puede ser tanto de forma dinámica o estática.
2. El sustrato es girado a las condiciones necesarias para que el material sea distribuido de manera homogénea.
- 3 y 4. El flujo de aire o la atmósfera que manejan algunos equipos favorece el secado de la película, antes de que se seque por completo y así dejar las moléculas en la superficie [35].

En la figura 2.4 se muestra el proceso de depósito de la técnica spin coating requerida para un buen depósito, el esquema muestra un panorama general de los pasos a seguir para la obtención de películas delgadas, a través de esta técnica.

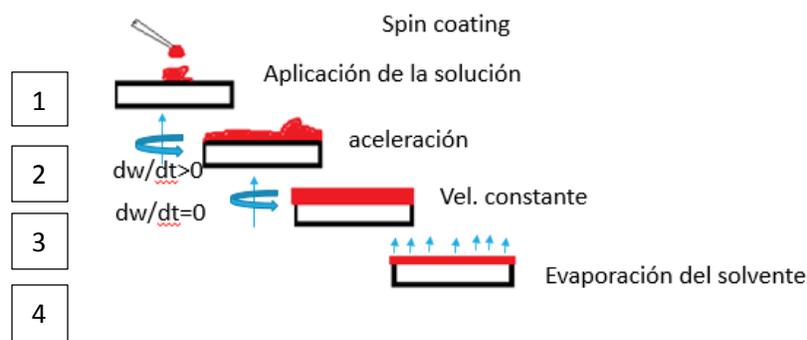


Fig. (2.4) Proceso de depósito técnica spin coating.

### **2.3.2 Serigrafía**

Es una técnica fácil de utilizar para depositar nanopartículas, primeramente, se necesita realizar una pasta densa que puede ser depositada sobre sustratos de vidrio, la técnica consiste en barrer la pasta sobre el sustrato, para ello se utiliza una malla de nylon, y las especificaciones de la malla dependerán del proveedor donde se compre [36]. Esta técnica es muy utilizada en celdas solares sensibilizadas por colorantes ya que se pueden lograr espesores adecuados para este tipo de celdas, alrededor de 5  $\mu\text{m}$  [37]. Esta técnica podría ser implementada para celdas de perovskita, no obstante, se tendría que formular una pasta no tan viscosa para poder obtener alrededor de 300 nm en estos dispositivos que es lo requerido.

### **2.3.3 Spray pirólisis**

Spray pirólisis es una de las técnicas que se ha usado para depósitos de películas de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  y otros óxidos semiconductores, no se requiere de vacío y este método no es tan caro, comparado con otros métodos como ALD O RF magnetron sputtering [38]. En primer lugar, se necesita calentar el sustrato a temperaturas no muy altas alrededor de 250-350 °C para la formación de la película, la solución preparada es colocada en un sistema atomizador (aerógrafo) con boquilla especial, cuenta con un compresor de aire y parrilla para el control de la temperatura, la solución es distribuida por el sustrato, la salida de la solución es muy fina de modo que pequeñas gotas caen sobre el sustrato y se vaporizan dejando el precipitado seco y que a su vez se genera la descomposición térmica, la dispersión es controlada a una distancia específica para sistemas automatizados [39]. En la pirólisis que se realiza por pulverización se tiene un mejor control de depósito en tamaño de partícula, también se obtiene buena morfología, además, de consumir menos tiempo y la cristalinidad que se obtiene es buena, y el tiempo es relativamente corto

para los depósitos [40]. En la figura 2.5 se puede observar el esquema para depósitos a través de este tipo de técnica en la que ya se habló acerca de ella, y que ha sido muy utilizada para la formación de películas delgadas para materiales semiconductores como  $\text{TiO}_2\text{-np}$ , entre otros.

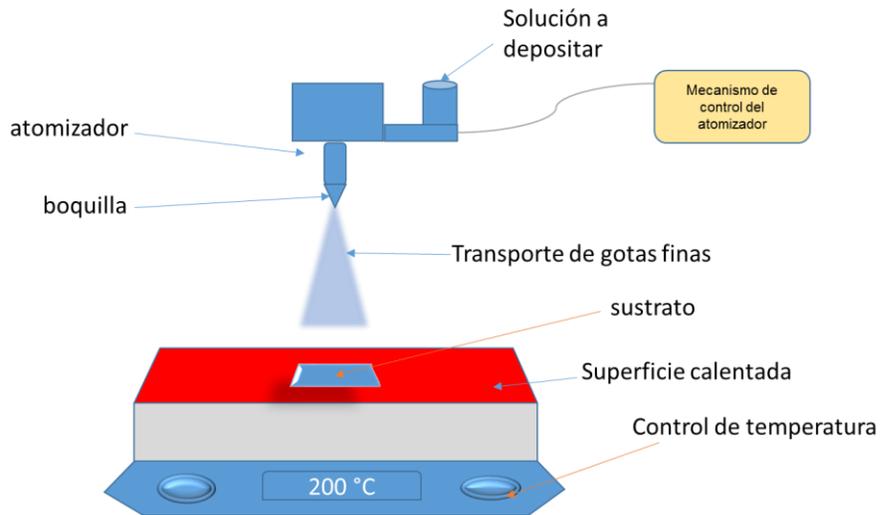


Fig. (2.5) Esquema general de depósito, técnica spray pirólisis.

## Capítulo 3. Desarrollo teórico experimental

### 3.1 Metodología experimental

Para la preparación de la síntesis asistida por microondas se usaron los siguientes reactivos que nos permiten obtener las  $\text{TiO}_2\text{-np}$  [41].

- Alcohol etílico grado industrial al 99.5 %, ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) marca (J.T BAKER).
- Butóxido de titanio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ), e Isopropóxido de Titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ), grado reactivo con una pureza mayor o igual al 97.0% marca (Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada ( $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )

### **3.2 Materiales y equipos usados**

Para la obtención de las TiO<sub>2</sub>-np se utilizó como fuente de titanio a dos precursores como son: Isopropóxido de Titanio y Butóxido de Titanio, como solvente se utilizó etanol debido a su bajo costo y es ampliamente utilizado para la formación de este tipo de material, una pequeña cantidad de agua desionizada se necesitó para la etapa del proceso de hidrólisis y formación del coloide.

El equipo utilizado para la síntesis asistida por microondas fue un MARS 6 SEM que utiliza un proceso de digestión donde se pueden variar parámetros tales como: potencia, presión, rampa de calentamiento, tiempo de reacción entre otros; cuenta con sensores de presión y fibra óptica para el control de temperatura. Ambos sensores están monitoreando durante la rampa de calentamiento y tiempo de reacción al proceso de síntesis. También, cuenta con sensor de temperatura infrarrojo y es un excelente equipo para la reproducibilidad de nanopartículas semiconductoras.

Para el proceso de sonicación de las nanopartículas únicamente utilizado para el lavado de las mismas, (más adelante se hablará a detalle) se necesitó un equipo BRANSON 1800, este equipo genera vibraciones en la solución creando homogeneidad del material y mejora la dispersión. En el proceso de centrifugado se utilizó el equipo Eppendorf (5702) para separar las TiO<sub>2</sub>-np del líquido y obtener el material en forma sólida.

### **3.3 Procedimiento de síntesis de TiO<sub>2</sub>-np por calentamiento asistido por microondas**

El procedimiento de síntesis consiste en agregar en estricto orden los siguientes reactivos, para el caso de la fuente con Isopropóxido de Titanio se

realizó el cálculo correspondiente a la fuente de Butóxido para saber la cantidad en volumen que se necesitaba utilizar.

Etanol 18.7 mL

Butóxido de Titanio 3.2 mL

Agua desionizada 1 mL

En parrilla se colocó un vaso de precipitado de 100 mL, medido en probeta se agregó el solvente etanol con agitación magnética a 400 rpm, por consiguiente, con jeringa de 3 mL se agregó gota a gota el precursor de titanio en un tiempo no mayor a 3 min, enseguida el agua desionizada. Aquí al entrar en contacto el agua con la mezcla del solvente y el Isopropóxido de Titanio ocurre el proceso de hidrólisis, formando un coloide de color blanco al instante, donde se genera la floculación y crecimiento de las nanopartículas con el paso del tiempo, la solución fue agitada por un tiempo de 10 min; el pH estuvo entre 6-7 medido con tiras reactivas, al finalizar este tiempo se vertió en tubo de teflón para microondas, el tubo fue sellado y colocado en la plataforma dentro del microondas, los parámetros utilizados así como las variables que se modificaron se muestran en la tabla 3.2 para cada una de las fuentes de titanio.

Tabla 3.2 Variables modificadas para las fuentes de titanio.

<b>Parámetros que se variaron de las síntesis corridas, fuente Isopropóxido y Butóxido de Titanio</b>	
Temperatura	180 °C, 200 °C
Potencia del equipo de microondas	600 W
Tiempo de agitación	10 minutos
Tiempo de agregación gota a gota del precursor de Ti	3 minutos

En equipo de microondas se pueden cambiar varios parámetros que permiten un buen control de la morfología, así como de crecimiento del material, pureza, entre otros. Claro esto también depende de las condiciones de preparación de la síntesis, a continuación, la tabla 3.3 muestra estos parámetros de equipo de microondas que se utilizaron para obtener las TiO<sub>2</sub>-np.

Tabla 3.3 Parámetros utilizados en equipo de microondas MARS 6 CEM.

P (W)	P(PSI)	Rampa (min)	T reacción (°C)	t de reacción (min)	Temguard (°C)	Duotemp
600	800	10	180 y 200	2	260	Encendido

A continuación, se describe de manera breve cada uno de los parámetros:

Temguard: límite de temperatura si sobrepasa esta temperatura el equipo detendrá la reacción.

Duotemp: está monitoreando la temperatura por fibra óptica y sensor infrarrojo al activar modo encendido, el equipo también cuenta con un sensor de presión que junto con el sensor de fibra óptica están colocados al tubo de teflón, la presión que se genera está limitada por el tipo de síntesis, 800 PSI es el límite máximo de presión que soporta el equipo, no la presión que genera la reacción.

Rampa: tiempo que tardará en alcanzar la temperatura deseada.

Tiempo de reacción: durante este tiempo se mantiene a la misma temperatura la reacción.

El tiempo de enfriamiento que realiza el equipo para bajar la temperatura tarda alrededor de 15 minutos y la temperatura ideal para retirar la síntesis del equipo son 60 °C. En tubos de plástico de 50 mL se vertió la solución para separar a través de centrifugación la materia sólida del solvente, a una velocidad de 4000 rpm durante un tiempo de 5 minutos.

Se realizaron tres lavados a las  $\text{TiO}_2$ -np obtenidas por método de microondas, los lavados fueron realizados con etanol-agua desionizada-etanol en ese orden dejando el último lavado en etanol para facilitar el secado de las nanopartículas. A los tubos con el material sólido se agregaron 15 mL de etanol o agua desionizada, seguido de una agitación ultrasónica durante 10 minutos, posteriormente centrifugado a 4000 rpm durante un tiempo de 5 minutos; este procedimiento siguió hasta finalizar los tres lavados, en lugar de la tapa se colocó parafilm con pequeños orificios y los polvos se dejaron secar a temperatura ambiente varios días.

Posteriormente, los polvos se molieron con mortero de ágata y se guardaron en viales de vidrio, en la figura 3.6 se puede apreciar las  $\text{TiO}_2$ -np obtenidas, ya secadas y molidas para ser utilizadas en depósitos como ETL a través de método spin coating.

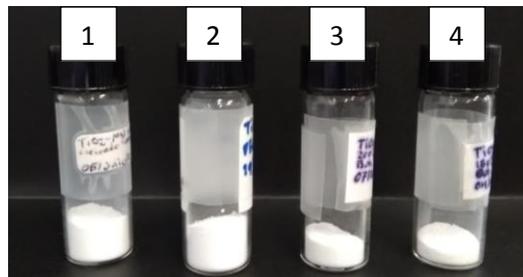


Fig. (3.6) Muestras de  $\text{TiO}_2$ -np obtenidas por método de microondas 1 y 2 a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$  fuente Isopropóxido de Titanio, 3 y 4 misma temperatura con fuente Butóxido de Titanio.

Cabe mencionar que, para obtener alguna de las tres fases presentes de las  $\text{TiO}_2$ -np no fue necesario realizar tratamiento térmico a alta temperatura, ya que para las celdas solares la fase que más se utiliza es la fase anatasa y esta se obtuvo a través del proceso de microondas; debido a que tiene buenas propiedades ópticas y electrónicas como se especificó anteriormente en el capítulo 1 de antecedentes.

### **3.4 Caracterizaciones realizadas a las TiO<sub>2</sub>-np**

Para conocer la estructura cristalina presente se realizó la técnica de caracterización de difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés), a través de esta técnica también se calculó el tamaño de cristal, para observar la morfología se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), para conocer sus propiedades ópticas del material se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis donde se realizaron mediciones de reflectancia difusa para obtener los band gaps de las TiO<sub>2</sub>-np, también se realizaron mediciones de transmitancia % (T) y reflectancia especular % (R) a las películas depositadas por método spin coating, la técnica de Perfilometría fue utilizada para medir los espesores de las películas de TiO<sub>2</sub>-np, como se mencionó anteriormente el espesor para la realización de celdas solares está entre 300-450 nm.

#### **3.4.1 Difracción de rayos x (XRD)**

La técnica de XRD es muy utilizada para la identificación de compuestos cristalinos, y sobre todo esta técnica tiene que ver con el ordenamiento y espaciado de los átomos de los materiales cristalinos, esta técnica es utilizada para materiales sólidos y la información dada puede ser tanto cualitativa como cuantitativa.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, TiO<sub>2</sub>-np cuenta con tres fases cristalinas debido a que es un material que presenta polimorfismo, sin embargo, la fase más utilizada en celdas solares es la anatasa, a través de esta técnica se logró obtener por medio de equipo de microondas la fase deseada para ser aplicada como ETL en dispositivos fotovoltaicos. Fue posible obtener la fase anatasa de las TiO<sub>2</sub>-np a una temperatura de reacción de 200 °C que más adelante se discutirá en la sección de resultados, el equipo utilizado para analizar los polvos fue un XRD Bruker D2-Phaser.

### **3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

SEM es una técnica que nos permite observar a detalle como es la morfología superficial de nuestro material, a través de los electrones secundarios que son producidos por el haz de electrones de alta energía que utiliza este equipo con la interacción en la muestra. Dependiendo de la interacción que se genere con los átomos de la muestra a analizar se puede producir diferentes tipos de electrones, como son electrones retrodispersados, aquellos que rebotan o aquella energía que el electrón tiende a perder al chocar con los átomos de la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos denominados electrones secundarios, también producir rayos x, electrones Auger, entre otros; permitiendo conocer más a fondo la muestra. Por ejemplo, se puede determinar a través de este equipo un análisis de Espectrometría de dispersión de rayos x (EDS, por sus siglas en inglés) que determina la composición porcentual de los átomos presentes en la muestra. El equipo SEM utilizado fue un HITACHI FE-5500 y análisis EDS (Bruker Quantax con el software Esprit).

### **3.4.3 Espectroscopía UV-Vis: reflectancia difusa, reflectancia especular y transmitancia**

Esta técnica utiliza los rayos de luz del rango visible y adyacentes, el ultravioleta cercano e infrarrojo cercano, en esta región del espectro electromagnético, las moléculas son sometidas a transiciones electrónicas. Para poder analizar por medio de esta técnica se necesita una esfera de integración que permite analizar la reflectancia difusa, nos da información sobre el entorno de las especies ya sea metálicas y orgánicas en dicho material, claro para ello deben presentar transiciones electrónicas entre niveles moleculares que se encuentran separados por energías ya sea del orden de la región ultravioleta o visible de la radiación electromagnética.

La espectroscopía UV-Vis puede ser utilizada tanto en soluciones como películas y puede medir la intensidad de luz que pasa a través del material ( $I$ ) y la compara con la intensidad de luz antes de que pase por la muestra ( $I_0$ ), a la relación que existe entre  $I/I_0$  se le conoce como transmitancia % (T), la reflectancia especular % (R) que tiene relación con la transmitancia. Para realizar cálculos del band gap en películas delgadas de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  fue necesario hacer estas mediciones ya que el band gap del  $\text{TiO}_2\text{-np}$  obtenido por calentamiento asistido por microondas se comporta distinto en películas delgadas que en polvo, esto debido a la interacción que tiene que ver con las nanopartículas, una mayor cantidad de nanopartículas por reflectancia difusa está presente por lo tanto el band gap se ajusta más a la del  $\text{TiO}_2\text{-np}$ , en cambio, la distribución de las nanopartículas en películas delgadas es diferente, una menor cantidad de ellas está presente por lo que la interacción del sustrato y las nanopartículas hace que el band gap sea mayor. Para llevar a cabo dichas mediciones se utilizó un equipo espectrofotómetro shimadzu UV-Vis 1800 que utiliza un software uvprobe 2.35.

#### **3.4.4 Perfilometría**

La técnica de Perfilometría es muy utilizada para medir espesores de películas delgadas depositadas a través de diferentes métodos, cuenta con una punta que se mueve a través del sustrato, esta entra en contacto con la muestra, a la punta se le puede aplicar una fuerza constante que dependiendo de la muestra se determina cual es la fuerza ideal para lograr obtener una buena medición; la longitud de la fuerza así como la magnitud de la misma pueden ser variadas, igual estos parámetros tienen que ver con el tipo de muestra a analizar. La velocidad de barrido es otro factor que puede ser controlado, es fácil de utilizar si se tiene cuidado al medir ya que al bajar demás la punta puede quebrarse. El equipo utilizado para medir los espesores de las  $\text{TiO}_2\text{-np}$  fue un perfilómetro Ambios Technology Xp-plus 200 stylus.

## **Capítulo 4. Discusión de Resultados**

En el capítulo anterior ya se habló de las técnicas utilizadas para caracterizar las TiO<sub>2</sub>-np sintetizadas a través del método de calentamiento asistido por microondas, en este capítulo se discuten los resultados y se compararan con la literatura. Existen muchos avances acerca del TiO<sub>2</sub>-np ya que es un semiconductor investigado en un amplio rango, en cambio, el mejorar sus propiedades es un factor importante ya que existen pastas de este material que se comercializan a través de diferentes empresas para distintas aplicaciones, entre ellas la solar fotovoltaica, sin embargo, son materiales costosos. La ventaja de trabajar con TiO<sub>2</sub>-np es su nula toxicidad, por lo tanto, son amigables con el medio ambiente. Diferentes morfologías han sido desarrolladas a través de varios métodos y son incorporadas como ETL en celdas solares. A continuación, se analiza a detalle cada uno de los experimentos y caracterizaciones realizadas al material sintetizado de TiO<sub>2</sub>-np.

### **4.1 Difracción de rayos x (XRD)**

Para conocer la fase o fases presentes de las TiO<sub>2</sub>-np sintetizadas por método de microondas, los polvos obtenidos fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos x (XRD), donde la cristalinidad y el tamaño de cristal fueron analizados. En la tabla 4.4 se muestran las síntesis analizadas con esta técnica.

Tabla 4.4 Caracterización de XRD realizada a las TiO<sub>2</sub>-np.

Muestra	Temperatura (°C)	Fuente de Titanio
1	180	Isopropóxido
2	180	Butóxido
3	200	Isopropóxido
4	200	Butóxido

Para las muestras analizadas de las síntesis de TiO<sub>2</sub>-np a temperaturas de reacción de 180 °C y 200 °C con fuente Isopropóxido de Titanio, se obtuvo el siguiente gráfico comparativo como se muestra a continuación en la figura 4.7. Se puede observar en él, que para diferente temperatura con fuente Isopropóxido de Titanio se observan cambios en la cristalinidad, los cambios en la cristalinidad del material suceden debido a la temperatura de calcinación, anatasa cristalina puede formarse a temperaturas de 450 °C, el método de calentamiento asistido por microondas permitió obtener la fase anatasa cristalina sin realizar tratamiento térmico a los polvos obtenidos.

El efecto de radiación de microondas, temperatura y tiempo de reacción tiene importante influencia en la cristalinidad del material, morfología controlable entre otros, así mismo, tamaño de partícula y formación de aglomerados crecen a mayor tiempo de reacción, es por ello que se utilizaron tiempos de reacciones cortos, para evitar aglomeraciones en el producto final, y además, evitar el crecimiento de partícula y así el producto resultante fuese lo más homogéneo posible, los efectos antes descritos fueron analizados por Mohadesi, A. & Ranjbar, [42]. El tipo de precursor usado en las síntesis de TiO<sub>2</sub>-np, juega un rol importante en el tamaño de cristal que se desea obtener, a medida que el grupo alcoxí aumenta tienden a disminuir, esto quiere decir, que si la molécula presenta un grupo alcoxí de mayor longitud, la velocidad de hidrólisis es menor, por lo que se atribuye que a medida que la velocidad de hidrólisis es más lenta, la cinética de reacción en equipo de microondas

también ocurre de la misma forma para una misma temperatura, por lo tanto, se obtiene mayor cristalinidad con la fuente de Isopropóxido de Titanio, correspondiente al orden de la reactividad decreciente del alkóxido. Es por ello que los resultados obtenidos en las síntesis de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  con las dos fuentes de titanio se corroboró a través del análisis de XRD, se obtuvo el tamaño de cristal más grande con fuente Isopropóxido de Titanio que con Butóxido de titanio [43].

La cristalinidad puede estar relacionada con la tangente de pérdida ( $\tan\delta$ ) del solvente, que se define como la capacidad de atracción de las microondas por parte del solvente. Los valores de  $\tan\delta$  de materiales dieléctricos pueden ser clasificados en 3 niveles de materiales absorbentes de la radiación de microondas: alto ( $\tan\delta > 0.5$ ), medio ( $0.1 < \tan\delta < 0.5$ ), y bajo ( $\tan\delta < 0.1$ ) [44]. En nuestro caso se utilizó solvente etanol que tiene una constante dieléctrica de 24.3, es decir, se clasifica en un material dieléctrico con alta absorción de la radiación de microondas por lo antes mencionado, por lo que el calentamiento ocurrirá de manera homogénea y rápida obteniendo así la cristalización mucho más rápida del  $\text{TiO}_2\text{-np}$  comparado con calentamiento convencional. Se piensa que los sitios de explosiones de nucleación están ligados a las presiones generadas para cada tipo de síntesis con mismo solvente, misma temperatura de reacción pero diferente fuente de titanio y que a su vez el punto de ebullición para cada fuente de titanio también tuvo efecto en la cinética de reacción, por consiguiente, el grado de cristalinidad fue mayor con fuente Isopropóxido de Titanio ya que la presión registrada fue de 450 PSI y su punto de ebullición es de 232 °C, mientras que para la fuente Butóxido de Titanio la presión registrada fue de 420 PSI y su punto de ebullición de 312 °C, es decir, que para la fuente con punto de ebullición más alto se requerirá de una temperatura de reacción más elevada para lograr una mejor cristalización del material.

Se obtuvieron ángulos y planos para el pico de mayor intensidad con fuente Isopropóxido de Titanio, a 180 °C se encontró el plano (101) y ángulo de (25.25), y para la síntesis corrida a 200 °C con la misma fuente se puede apreciar una mayor definición en cada uno de los picos, así mismo, la cristalinidad es mucho mayor. El plano encontrado (101) y ángulo (25.35) pertenecen a la fase anatasa. K.M. Garadkar [41] obtuvo ángulos y planos típicos de la fase anatasa pura que se asemejan a los resultados obtenidos en este trabajo por método de calentamiento asistido por microondas a más baja temperatura.

Para saber a qué tipo de fase corresponden cada uno de los ángulos y planos se utilizaron tarjetas cristalográficas y se compararon cada uno de ellos, para la fase Anatasa se utilizó la tarjeta cristalográfica (21-1272 PDF), para la fase Rutilo (21-1276 PDF) y para la fase Brookita (29-1360 PDF), sin embargo, ninguna de las dos tarjetas cristalográficas para la fase Rutilo y Brookita se utilizaron ya que a bajas temperaturas es difícil la presencia de estas fases.

A continuación, en la figura 4.7 se aprecia con claridad una comparación para la fuente Isopropóxido de Titanio, temperatura de reacción de 180 °C y 200 °C para las síntesis corridas a través de calentamiento asistido por microondas.

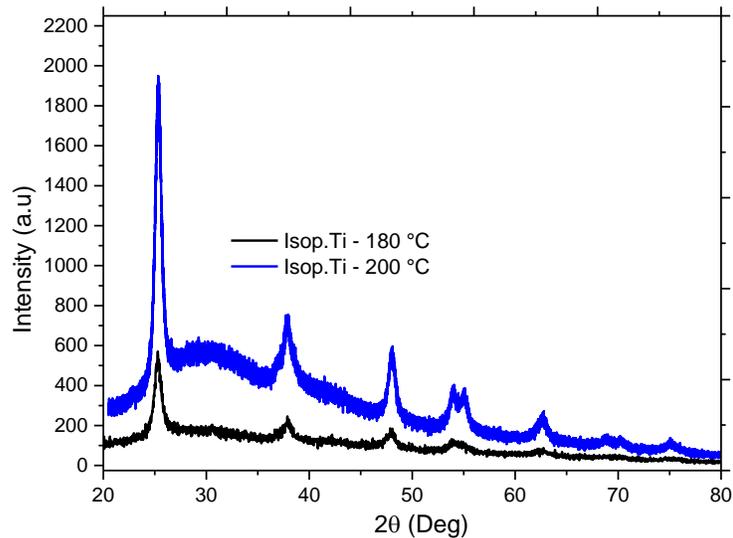


Fig. (4.7) Análisis XRD, comparación de efecto de temperatura para las síntesis de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  obtenidas por método de calentamiento asistido por microondas, a temperaturas 180 °C y 200 °C con fuente Isopropóxido de Titanio.

A continuación, se describen los resultados obtenidos de XRD con la fuente Butóxido de Titanio para las síntesis corridas a temperaturas de reacción de 180 °C y 200 °C:

Para la síntesis corrida con fuente Butóxido de Titanio (Fig. 4.8) a una temperatura de reacción de 180 °C se encontró el plano (101) y ángulo de (25.25). Para la síntesis corrida con la misma fuente de Titanio pero a una temperatura de 200 °C presentó una mayor definición en cada uno de los picos y las  $\text{TiO}_2\text{-np}$  presentaron mayor cristalinidad, se encontró el plano (101) y un ángulo de (25.26), además, un nuevo pico se encontró que pertenece también a la fase anatasa plano (211) y ángulo (55.02), L .Li *et al.* [46] a partir de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  P25 modificado por agregar KOH para cambiar su morfología a partir

del método de microondas con variación de potencia y presión, tiempo de reacción, entre otros parámetros que variaron, desarrollaron  $\text{TiO}_2\text{-np}$  con morfología de nanoalambres que tienen ángulos y planos típicos de la fase anatasa solo que ellos lo obtuvieron después del calcinado a temperaturas más altas alrededor de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , ángulos y planos son muy similares a los obtenidos en este trabajo por método de calentamiento asistido por microondas, solo que, en este caso se logró obtener el material en un tiempo de reacción mucho más corto a los estipulados en el artículo antes mencionado y sin realizar tratamiento térmico.

En la figura 4.8 se puede apreciar con claridad el análisis de XRD obtenido para los polvos de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  con fuente Butóxido de Titanio a temperaturas de reacción de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , síntesis realizadas a través de calentamiento asistido por microondas.

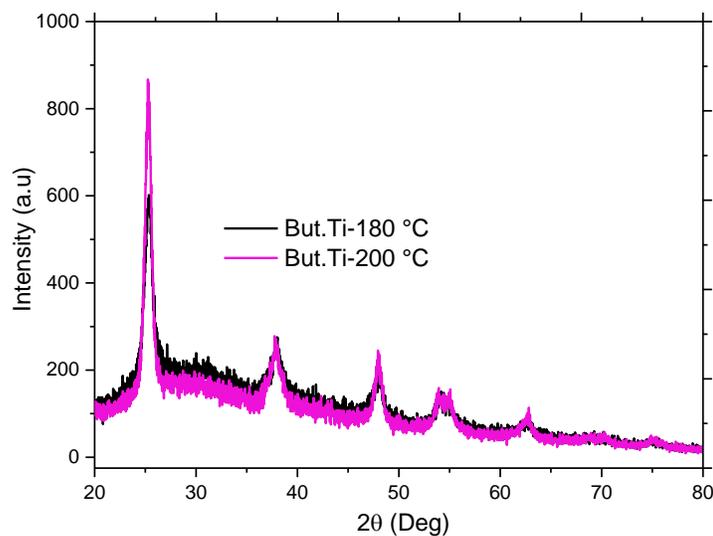


Fig. (4.8) Análisis XRD, comparación de efecto de temperatura para las síntesis de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  obtenidas por método de calentamiento asistido por microondas, a temperaturas  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$  con fuente Butóxido de Titanio.

Para el análisis de XRD con las dos fuentes de titanio a una temperatura de reacción de 200 °C, se puede apreciar en las figuras anteriores que la cristalinidad del material obtenida es mucho mayor con fuente Isopropóxido de Titanio que con fuente Butóxido de Titanio, al aumentar la temperatura de microondas en esta síntesis se está llegando más al punto de ebullición del isopropóxido de Titanio el cual es 232 °C mientras que para la fuente Butóxido de Titanio es 312 °C, así que se puede decir que el 100 % del material está reaccionando debido a lo antes mencionado que tiene que ver con la velocidad de hidrólisis, que está ligado a un grupo alkóxido más pequeño que con fuente Butóxido, como se explicó anteriormente en la referencia [43], con la interacción de las microondas el proceso de reacción se llevó a cabo de forma más eficiente. Así mismo, todos los planos y ángulos encontrados se pueden apreciar en la tabla 4.5 que corresponden a la fase anatasa.

Tabla 4.5 Ángulos y planos obtenidos por XRD. Síntesis corridas a 180 °C y 200 °C, con fuente Butóxido de Titanio e Isopropóxido de Titanio.

<b>TiO<sub>2</sub> 180 °C</b>		<b>TiO<sub>2</sub> 200 °C</b>		<b>TiO<sub>2</sub> 180 °C</b>		<b>TiO<sub>2</sub> 200 °C</b>	
<b>Isop. Ti 1</b>		<b>Isop. Ti 1</b>		<b>But. Ti 2</b>		<b>But. Ti 3</b>	
Plano	Ángulo	Plano	Ángulo	Plano	Ángulo	Plano	Ángulo
(101)	25.26	(101)	25.35	(101)	25.25	(101)	25.26
(004)	37.77	(004)	37.89	(004)	37.75	(004)	37.77
(200)	48.02	(200)	47.99	(200)	48.01	(200)	48.02
(105)	53.9	(105)	53.91	(105)	53.95	(105)	53.9
(204)	62.65	(211)	55.07	(204)	62.61	(211)	55.02
(220)	70.27	(204)	62.62	(220)	70.16	(204)	62.65
(215)	75.03	(215)	75.16	(215)	74.98	(220)	70.27
						(215)	75.03

Para determinar el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Debye–Scherrer que a continuación se describe [47 y 48]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde  $K$  es una constante que toma un valor de 0.89 o 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación del equipo de difracción de rayos x,  $\beta$  es el ancho completo a la mitad del pico máximo por sus siglas en inglés (FWHM) medido en radianes,  $\theta$  es el ángulo de difracción en grados sexagesimales.

En la tabla 4.6 se muestran los tamaños de cristal obtenidos con las fuentes de titanio y temperatura de reacción del microondas, como se puede apreciar en la tabla el tamaño de cristal depende de la temperatura, así como del tiempo de calcinación. Zuoli He *et al.* [49] obtuvieron en sus experimentos de síntesis por método de irradiación de microondas a una temperatura de 180 °C por una hora tamaños de cristal para el plano (101) que se encuentra alrededor de 16.88 nm.

Observando la tabla con las dos fuentes de titanio se lograron obtener tamaños de cristal menores a 10 nm a una temperatura de 180 °C con un tiempo de reacción de 2 minutos, esto es debido al tiempo de reacción en equipo de microondas entre mayor es el tiempo de cinética de reacción el tamaño de cristal tiende a crecer. También la temperatura es crucial para lograr obtener tamaños de cristal pequeños, como se puede observar en la tabla 4.6 a medida que la temperatura incrementa para las síntesis realizadas a 200 °C y tiempo de reacción de 2 minutos la cinética de reacción ocurre de forma más rápida generando mayor presión en el tubo de teflón donde se encuentra la solución por lo que al analizar la muestra y realizar el cálculo del tamaño de cristal hay un ligero incremento en el tamaño.

Tabla 4.6 Cálculo del tamaño de cristal a partir de la ecuación de Debye Scherrer para las síntesis de TiO<sub>2</sub>-np obtenidas por método de microondas.

Tipo de síntesis	Tamaño de cristal en nm
TiO <sub>2</sub> -np-Isopropóxido de Ti 180 °C	9.08
TiO <sub>2</sub> -np- Isopropóxido de Ti 200 °C	19.88
TiO <sub>2</sub> -np-Butóxido de Ti 180 °C	7.37
TiO <sub>2</sub> -np- Butóxido de Ti 200 °C	10.55

#### 4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

SEM es una herramienta esencial para lograr observar la morfología de materiales a escala nanométrica, es posible también el análisis de EDS que proporciona el contenido de los elementos presentes en la muestra a analizar ya sea como porcentaje atómico o en peso. Las morfologías obtenidas de las síntesis realizadas por método de microondas se analizaron en el equipo SEM HITACHI S-5500 con espectroscopía de energía dispersiva (EDS, Bruker Quantax con el software Esprit) para el análisis elemental.

A través del análisis de SEM se logró apreciar la morfología de TiO<sub>2</sub>-np obtenida para la síntesis a 180 °C, temperatura de reacción 2 minutos, con fuente Isopropóxido de Titanio. En estas muestras existe una aglomeración de las nanopartículas debido a la baja temperatura de reacción ya que las partículas se encuentran más unidas unas con otras, en efecto, la geometría de las nanopartículas no tiene un orden bien definido como se observa en la figura 4.9 (A).

Para la muestra analizada de TiO<sub>2</sub>-np a una temperatura de reacción de 200 °C, tiempo de reacción de 2 minutos con fuente Isopropóxido de Titanio, que se muestra en la figura 4.9 (B) se observa que el incremento en la temperatura favoreció a que la aglomeración de las nanopartículas fuese

menor, así pues, se puede observar mejor a las nanopartículas, también se aprecia una mayor pureza y no se observa ninguna traza de contaminación en la muestra.

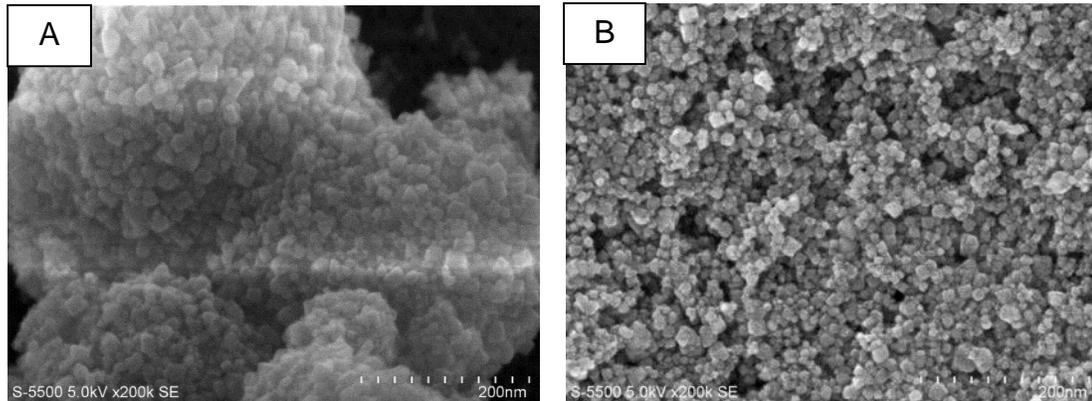


Fig. 4.9 (A) Morfología de  $\text{TiO}_2$ -np sintetizado por método de microondas temperatura de reacción  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Y (B)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  con Isopropóxido de Titanio, tiempo de reacción 2 minutos con un aumento de 200000 k.

Para la muestra analizada de  $\text{TiO}_2$ -np, a una temperatura de reacción de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  con un tiempo de reacción de 2 minutos y fuente Butóxido de Titanio Figura 4.10 (A), se puede apreciar el mismo comportamiento de nanopartículas con mayor aglomeración, para los dos precursores de titanio es difícil notar cambios en la morfología, pero comparando los resultados de XRD se obtienen nanopartículas con menor tamaño de cristal con fuente Butóxido de Titanio. Para la muestra analizada de  $\text{TiO}_2$ -np a una temperatura de reacción de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción de 2 minutos con fuente Butóxido de Titanio, que se observa en la figura 4.10 (B), el aumento de temperatura favoreció en una mayor pureza y cristalinidad del material comparado con los análisis de XRD; de igual forma el aumento en la temperatura tiene influencia en el tamaño de cristal, la dispersidad de las nanopartículas es mejor a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  para las dos fuentes de titanio.

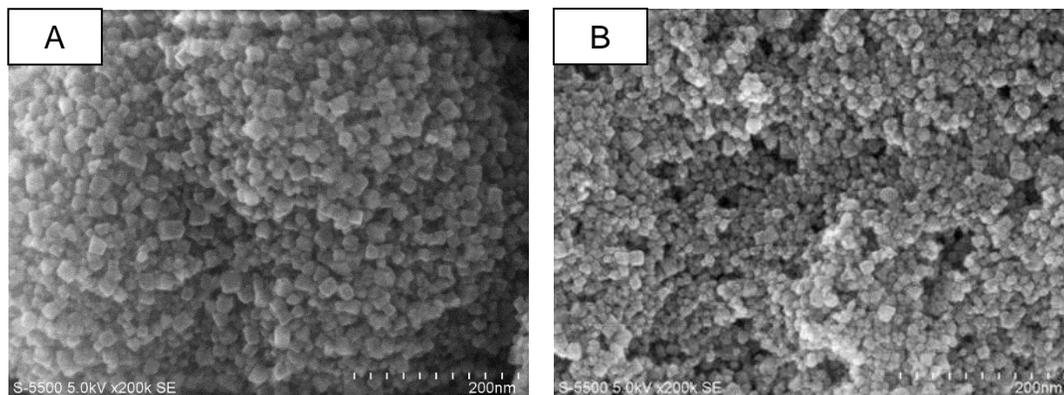


Fig. 4.10 (A) Morfología de  $\text{TiO}_2$ -np sintetizado por método de microondas temperatura de reacción  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Y (B)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  con Butóxido de Titanio, tiempo de reacción 2 minutos con un aumento de 200000 k.

La morfología depende del tipo de síntesis a realizar, así como de los precursores a utilizar, hay una gran variedad de morfologías que tienen gran importancia en distintas aplicaciones, por ejemplo M. A. Najeeb *et al.* [50] obtuvieron morfologías similares a las obtenidas igual por el mismo método de microondas, solo que aquí después de obtener las nanopartículas el polvo resultante se colocó en un bote de sílice y dentro un sustrato de vidrio para formar las películas, los polvos fueron calentados en horno de microondas a diferentes potencias, la preparación de las películas fue en plasma de oxígeno. J. Payormhorm *et al.* [51] obtienen también morfologías similares por método sol-microondas en donde se observó una alta agregación de partículas de  $\text{TiO}_2$ -np. En nuestro caso esa agregación fue debido a la baja temperatura como se observa en las imágenes de SEM para las síntesis corridas a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , a medida que la temperatura fue mayor esa agregación que se observaba ya no se logró ver en las síntesis realizadas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para observar la composición química de los elementos presentes en las síntesis corridas de  $\text{TiO}_2$ -np se realizaron análisis de EDS, en la figura 4.11 se muestran los espectros obtenidos para las síntesis corridas a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  con

fuelle Isopropóxido de Titanio, tiempo de reacción de 2 minutos, está compuesta de Ti y O, además, existe un pequeño porcentaje atómico de Carbono, aunque, puede considerarse despreciable.

Así mismo, para analizar la composición química de los elementos presentes se realizaron análisis de EDS a las síntesis corridas de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  con fuente Butóxido de Titanio, tiempo de reacción de 2 minutos, como se observan en la figura 4.12.

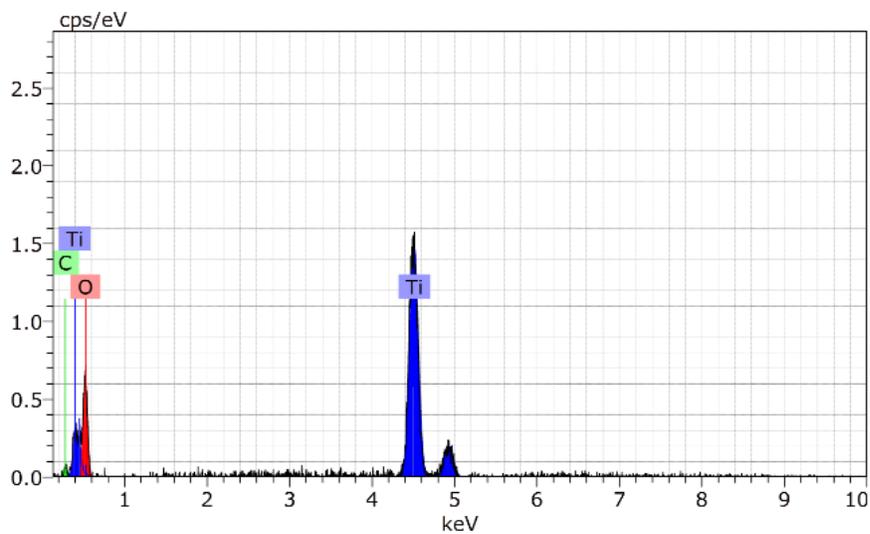


Fig. (4.11) Análisis de EDS de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  sintetizada por método de microondas. Temperatura de reacción  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , fuente Isopropóxido de Titanio, tiempo de reacción de 2 minutos.

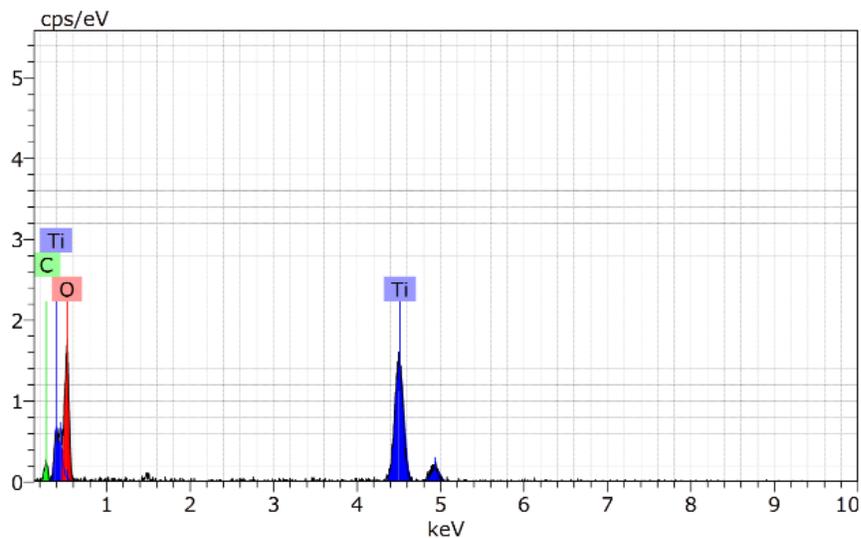


Fig. (4.12) Análisis EDS de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  sintetizada por método de microondas, temperatura de reacción  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , fuente Butóxido de Titanio, tiempo de reacción de 2 minutos.

A continuación, se presenta la tabla 4.7 donde se visualizan los porcentajes atómicos obtenidos para las dos fuentes de titanio a una temperatura de reacción de  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción de dos minutos, rampa de calentamiento de 10 minutos. Los datos que se muestran a continuación se analizan respecto a las dos fuentes de titanio tal y como se estipula después de la tabla.

Tabla 4.7 Análisis de EDS para la síntesis de TiO<sub>2</sub>-np 180 °C, tiempo de reacción 2 minutos, fuente Isopropóxido de Titanio y Butóxido de Titanio.

<b>Elementos ( fuente Isopropóxido de Ti)</b>	<b>% Atómico</b>
Ti	45.02
O	52.15
C	2.82
Total	100
<b>Elementos (fuente Butóxido de Ti)</b>	<b>% Atómico</b>
Ti	27.88
O	65.68
C	6.43
Total	100

La relación estequiométrica de Ti y O es mejor con fuente Butóxido de Titanio, mientras tanto, la cantidad de Carbono presente es mayor, esto se atribuye a que en la molécula del precursor Butóxido de Titanio hay una ligera cantidad de átomos de Carbono más grande que la molécula del precursor Isopropóxido de Titanio, es por ello, que existe un ligero aumento de Carbono.

Para las síntesis corridas con fuente Isopropóxido de Titanio y Butóxido de Titanio a 200 °C, tiempo de reacción de 2 minutos, en la tabla 4.8 se observa la composición atómica. Respecto a estas dos síntesis la relación de Ti y O con el incremento en la temperatura favoreció a que una mayor cantidad de los precursores de titanio utilizados reaccionara más rápido, obteniendo un mayor equilibrio en los elementos presentes; siendo más proporcional a la molécula de TiO<sub>2</sub> hablando en términos de relación estequiométrica de un átomo de titanio por dos de oxígeno.

Tabla 4.8 Análisis de EDS para la síntesis TiO<sub>2</sub>-np 200 °C, tiempo de reacción 2 minutos, fuente Isopropóxido de Titanio y Butóxido de Titanio.

Elementos (fuente Isopropóxido de Ti)	% Atómico
Ti	29.84
O	70.16
Total	100
Elementos ( Fuente Butóxido de Ti)	% Atómico
Ti	32.13
O	67.87
Total	100

#### 4.2.1 SEM baja resolución y análisis de EDS en película depositada por método spin coating para su aplicación en celdas solares

La morfología y análisis elemental de las películas depositadas por método spin coating se observó en el microscopio electrónico SEM de baja resolución. Para dichas mediciones se utilizó el equipo HITACHI SU1510 que cuenta con una magnificación de 5x a 300 kX. En la figura 4.13 se puede apreciar la morfología de TiO<sub>2</sub>-np de película depositada sobre FTO con un ciclo de depósito y horneada a 550 °C por una hora, se puede ver la distribución de las nanopartículas a través del sustrato FTO, pequeños grumos se logran ver en la superficie de la película, por otra parte, la película es homogénea. Para lograr eliminar la mayor cantidad de grumos o de pequeñas aglomeraciones de nanopartículas; el tiempo de sonicado de la solución es indispensable, ya que permite la dispersión de las nanopartículas de forma eficiente y se evita que las partículas de mayor tamaño queden suspendidas en la solución, logrando obtener películas aún más homogéneas.

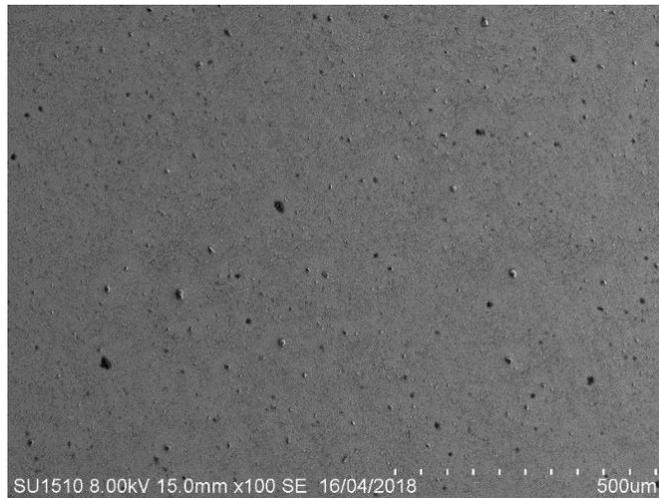


Fig. (4.13) Morfología de TiO<sub>2</sub>-np de película depositada sobre FTO con un ciclo de depósito, horneada a 550 °C, SEM baja resolución.

El análisis de EDS sobre la película de TiO<sub>2</sub>-np se realizó en dos zonas encontradas una que es zona oscura como se muestra en la figura 4.14. Y la otra que es en zona gris figura 4.15, donde se observa el espectro obtenido.

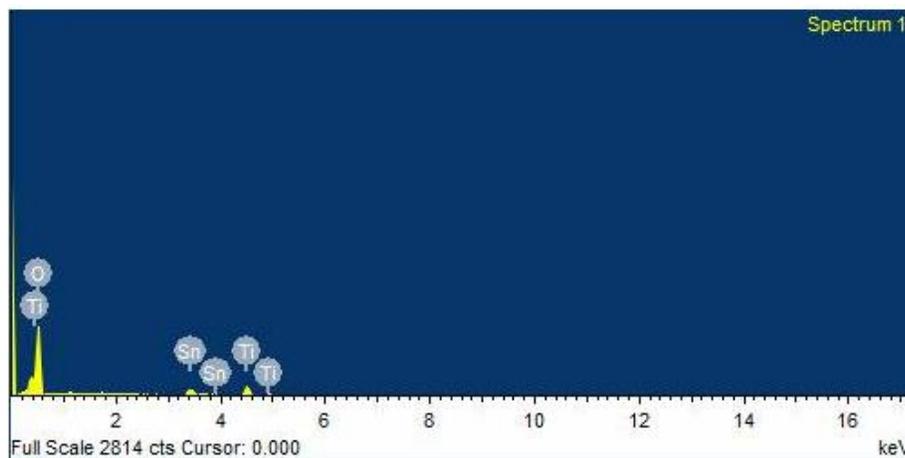


Fig. (4.14) Análisis EDS zona oscura muestra de TiO<sub>2</sub>-np película depositada sobre FTO con un ciclo de depósito, horneada a 550 °C, SEM baja resolución.

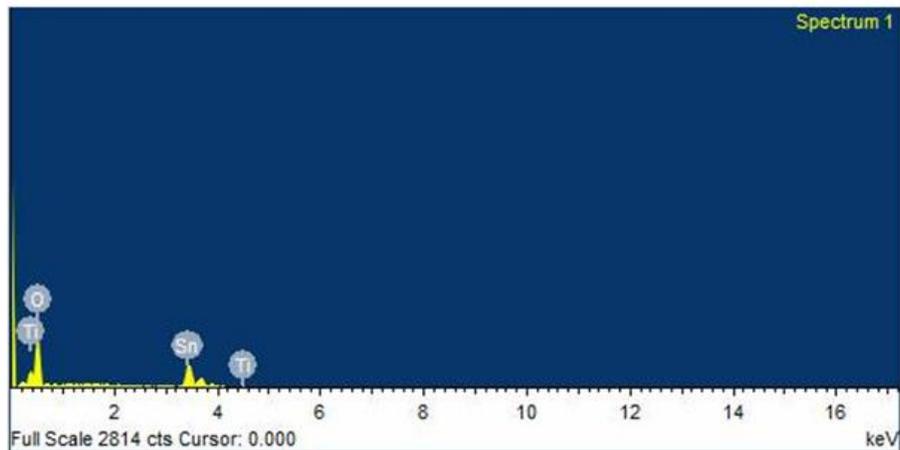


Fig. (4.15) Análisis EDS zona gris muestra de  $\text{TiO}_2$ -np película depositada sobre FTO con un ciclo de depósito, horneada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , SEM baja resolución.

Para tener una mejor visualización de los porcentajes atómicos obtenidos en la tabla 4.9 se pueden ver los elementos presentes para cada una de las zonas analizadas, para la zona oscura existe una cantidad considerable de estaño que viene principalmente de la capa del vidrio conductor FTO, mientras tanto, se puede apreciar que una mayor cantidad de Ti está presente en esa zona oscura de la película. Como la distribución de los elementos presentes en la película depositada de  $\text{TiO}_2$ -np se da de forma aleatoria teniendo en su mayoría átomos de oxígeno, esto se corrobora más adelante en el mapeo general realizado para observar dicha distribución. Así mismo, para la zona gris, una disminución de cantidad de titanio puede apreciarse, por otro lado, esta cantidad de titanio está presente en la mayoría de la película. La cantidad de estaño aumenta probablemente sean zonas más delgadas de película.

Tabla 4.9 Análisis elemental de TiO<sub>2</sub>-np película depositada sobre FTO un ciclo de depósito, horneada a 550 °C, SEM baja resolución, zona gris y oscura.

<b>Elementos (zona oscura)</b>	<b>Porcentaje atómico</b>
O K	83.57
Ti K	12.99
Sn L	3.45
Total	100
<b>Elementos (zona gris)</b>	<b>Porcentaje atómico</b>
O K	84.44
Ti K	2.15
Sn L	13.40
Total	100

Se realizó un análisis de mapeo general a través de equipo SEM baja resolución, para lograr observar la distribución de los elementos presentes en la película, como se logra ver en la figura 4.16 la distribución de titanio es aleatoria y como hay solo una pequeña cantidad no se logra ver de forma homogénea comparado con las altas cantidades de O y Sn presentes, como se puede observar hay una pobre cantidad de Titanio por lo que se piensa que esto podría repercutir en la conductividad del material de TiO<sub>2</sub>-np, debido a que el material obtenido ya como capa no es una capa compacta no se pueden realizar mediciones de conductividad ya que al evaporar contactos metálicos sobre la película ocasionaría una difusión del metal a través de la porosidad de la película por lo que no se lograría medir la conductividad del material.

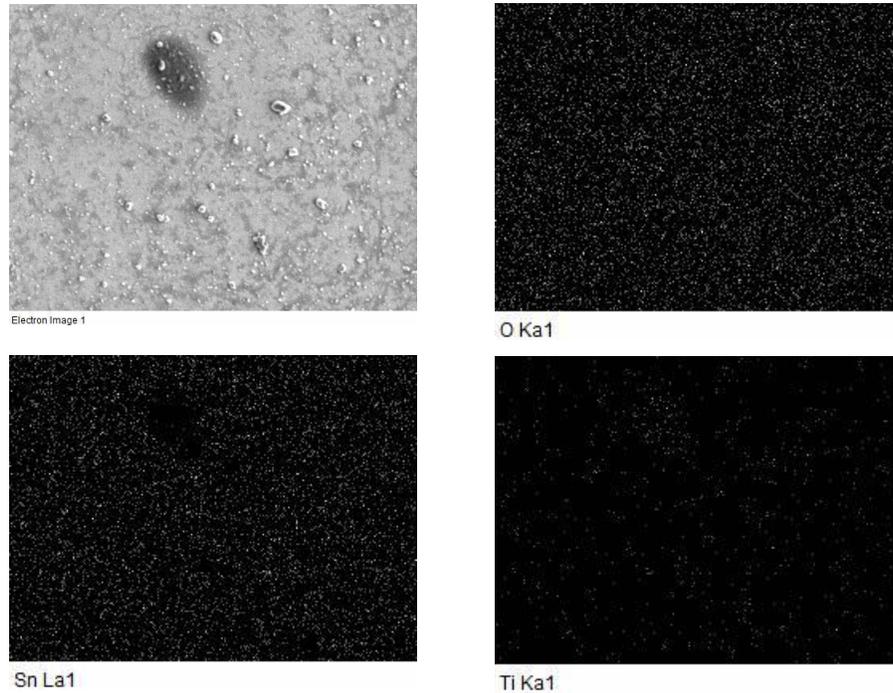


Fig. (4.16) Mapeo general realizado con equipo SEM baja resolución a película de  $\text{TiO}_2$ -np depositada por método spin coating, con un ciclo de depósito, horneado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2 Espectroscopía UV-Vis: reflectancia difusa, reflectancia especular y transmitancia

Para reflectancia difusa, se cuenta con accesorio especializado (isr 3100 esfera de integración), en donde se hace una pastilla del polvo a analizar. A partir de los datos arrojados por el equipo se determinó el band gap del material sintetizado por la relación de Kubelka Munk y Tauc, el band gap calculado para las síntesis corridas a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción de 2 minutos, con fuente Isopropóxido de Titanio se muestra en la figura 4.17.

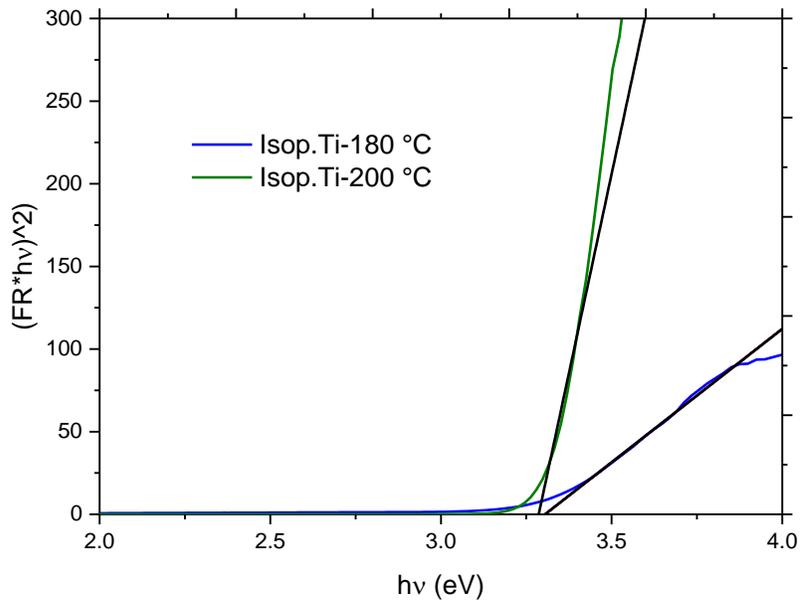


Fig. (4.17) Band gap calculado a TiO<sub>2</sub>-np por relación Kubelka Munk y Tauc, fuente Isopropóxido de Titanio 180 °C y 200 °C.

En la tabla 4.10 se aprecia los parámetros de las síntesis de TiO<sub>2</sub>-np corridas a 180 °C y 200 °C, con fuente Isopropóxido Titanio y el valor del band gap calculado, como se puede observar en la tabla TiO<sub>2</sub>-np presenta ligeramente mayor su band gap a temperatura de 180 °C, ya que requiere de mayor temperatura para que reaccione mejor el precursor Isopropóxido, esto debido a su punto de ebullición que se encuentra en 232 °C, al incrementar la temperatura disminuyó su band gap y a su vez la cristalinidad tiende a aumentar esto comparado con los análisis XRD obtenidos.

Tabla 4.10 Parámetros de las síntesis corridas por método de microondas TiO<sub>2</sub>-np y band gaps calculados.

TiO <sub>2</sub> -np Fuente	T de reacción (°C)	t de reacción (min)	Rampa de calentamiento (min)	P (W)	Band gap (eV)
Fuente Isopropóxido	180	2	10	600	3.41
Fuente Isopropóxido	200	2	10	600	3.30

El band gap calculado para las síntesis corridas a 180 °C y 200 °C se muestran en la figura 4.18 para la fuente Butóxido de Titanio, tiempo de reacción de 2 minutos, el cálculo realizado fue en base a la relación Kubelka Munk y Tauc.

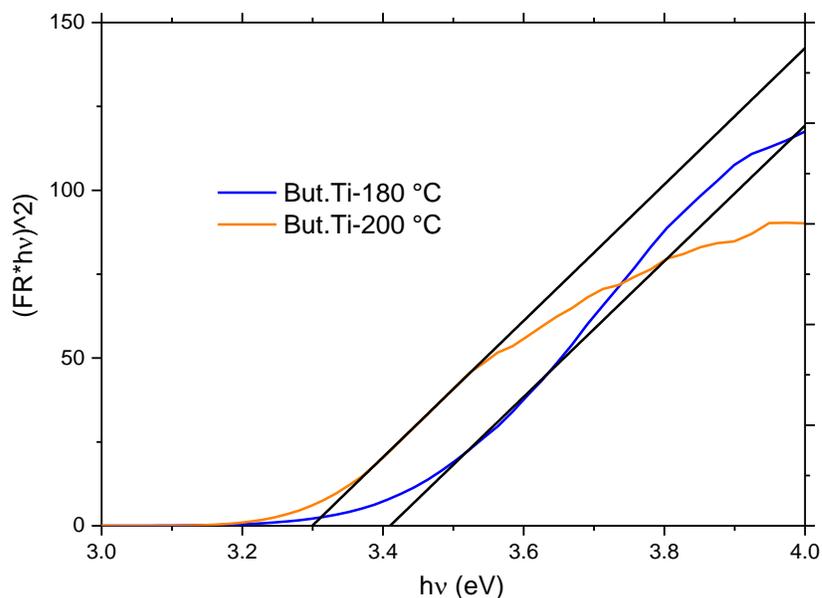


Fig. (4.18) Band gap calculado, TiO<sub>2</sub>-np por relación Kubelka Munk y Tauc, fuente Butóxido de Titanio 180 °C y 200 °C.

En la tabla 4.11 se observan los parámetros de las síntesis corridas a 180 °C y 200 °C, así mismo, se muestra el valor del band gap calculado. Cuando la temperatura aumento el band gap disminuyó para la fuente Butóxido de Titanio, lo mismo ocurrió con la fuente de Isopropóxido de Titanio, los band gap están acorde a la literatura [52 y 53], cabe mencionar que el band gap se ajusta con la temperatura de calcinado que se realiza a las nanopartículas. Sin embargo, en los experimentos que se hicieron no se realizaron tratamientos térmicos, aun así, se ajustan los band gap muy cercanos a lo reportado, ya que el efecto de microondas permite obtener material más cristalino a baja temperatura. A pesar de que el punto de ebullición para la fuente Butóxido de Titanio se encuentra en 312 °C, bastó con incrementar la temperatura a 200 °C para que la cinética de reacción se llevara a cabo de forma más eficiente logrando obtener band gaps similares.

Tabla 4.11 Parámetros de las síntesis corridas por método de microondas TiO<sub>2</sub>-np y band gaps calculados.

<b>TiO<sub>2</sub>-np Fuente de Titanio</b>	<b>T de reacción (°C)</b>	<b>t de reacción (min)</b>	<b>Rampa de calenta- miento (min)</b>	<b>P (W)</b>	<b>Band gap (eV)</b>
Fuente Butóxido	180	2	10	600	3.41
Fuente Butóxido	200	2	10	600	3.29

Para los depósitos de TiO<sub>2</sub>-np sobre diferentes sustratos se prepararon soluciones a diferentes concentraciones. Los depósitos se realizaron sobre vidrios Corning, FTO y FTO/TiO<sub>2</sub>-cp (cp-capa compacta). Para iniciar, se describen cada uno de ellos a detalle, y sus respectivas caracterizaciones de

%T y %R para conocer el band gap ya como película, para su aplicación como capa ETL en celdas solares.

#### **4.2.3 Depósito de películas de TiO<sub>2</sub>-np por spin coating solución de microondas y dispersión en solventes**

La solución de TiO<sub>2</sub>-np con fuente Isopropóxido de Titanio con temperatura de reacción a 200 °C, que se obtuvo de microondas se depositó en sustratos de vidrio desde una capa a varias capas, a su vez, la transmitancia de la película no permitía el paso de la luz o era menor al 50%. Si la transmitancia disminuye una menor cantidad de luz será absorbida por la perovskita, por lo tanto, la colección de las cargas será menor disminuyendo drásticamente la eficiencia. Está reportado que utilizar TiO<sub>2</sub>-np sobre la TiO<sub>2</sub>-cp favorece a una mayor absorción de la luz logrando así incrementar la eficiencia en los dispositivos fotovoltaicos realizados en base a celdas de perovskita [54]. A continuación, se presentan las condiciones de preparación de las películas de TiO<sub>2</sub>-np por método spin coating:

Se prepararon mezclas de solventes con concentraciones de 0.4 g de TiO<sub>2</sub>-np en 5 mL de etanol y 5 mL de etilenglicol, también 0.2 g de TiO<sub>2</sub>-np en 5 mL de isopropanol y 5 mL de etilenglicol. M.I Khan *et al.* [55] reportaron depósitos de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>-np de 1-4 capas de depósito usando el precursor dietilenglicol como agente estabilizador, cabe mencionar que, la homogeneidad de la película después de hornear a 550 °C por una hora y adherencia no eran buenas, así que descartamos estos experimentos ya que necesitábamos mejorar la adherencia de la película no empeorarla, solo se probó esta concentración únicamente para los solventes etanol e isopropanol. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Sobre sustratos de vidrio se depositaron las nanopartículas de microondas y dispersión en solventes con una concentración de 0.2 g en 5 mL de solvente

depositadas por spin coating, los parámetros de depósito se muestran en la tabla 4.12 y 4.13.

Tabla 4.12 Parámetros spin coating para los depósitos de la solución de microondas.

Rpm	Vel. giro	t de giro (s)	Modo	Secado	Calcificación (°C)	Ciclos de depósito	Cantidad de muestras
4000-7000	1000	35	Dinámico	Tamb	550	2	2

Tabla 4.13 Parámetros spin coating para los depósitos realizados con TiO<sub>2</sub>-np dispersas en isopropanol y etanol.

Rpm	Vel. giro	t de giro (s)	Modo	Calcificación (°C)	Ciclos de depósito	Cantidad de muestras
4000-5000	1000	35	dinámico	550	2	2

En la figura 4.19 (A y B) se puede observar como es la translucidez de la película obtenida desde 4000 rpm a 7000 rpm, inclusive con solo un ciclo de depósito, para la solución de microondas, esto debido a que a concentraciones altas como la solución es totalmente blanca es difícil lograr obtener películas transparentes, por lo que, más adelante se confirma lo mencionado a través de las diferentes caracterizaciones realizadas en depósitos a baja concentración de las TiO<sub>2</sub>-np.

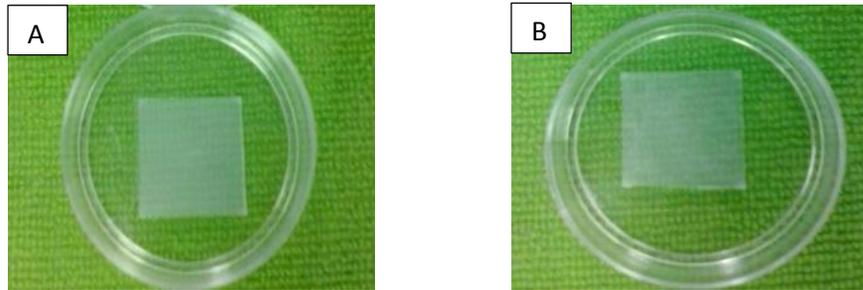


Fig. (4.19) Película  $\text{TiO}_2$ -np depositada por spin coating, con un ciclo de depósito horneadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora, (A 7000 rpm y B 4000 rpm).

#### **4.2.4 %T y %R para las películas de $\text{TiO}_2$ -np con solución de microondas**

Los análisis de transmitancia para las muestras de  $\text{TiO}_2$ -np sobre vidrio desde 4000 rpm a 7000 rpm; a las condiciones antes mencionadas en la tabla 4.12 con dos ciclos de depósito, nos indican variaciones en la transmitancia para muestras realizadas a las mismas condiciones. Sin embargo, como se observa en las gráficas pareciera ser que en la mayoría de los casos el %T disminuye con el tratamiento térmico figura 4.20, en este caso de depósitos. No obstante, más adelante se llegó a la conclusión que el tratamiento térmico no influye en la transmitancia de las películas lo que puede ocasionar estas variaciones es que un pequeño cambio en el depósito de las nanopartículas como, por ejemplo, gotear con mayor rapidez, gotear a una altura distinta, etc. Esto si ocasiona grandes cambios en la transmitancia, o en el caso de depósito modo estático dejar la solución más tiempo en el sustrato esto igual ocasiona grandes cambios incluso de homogeneidad de las películas.

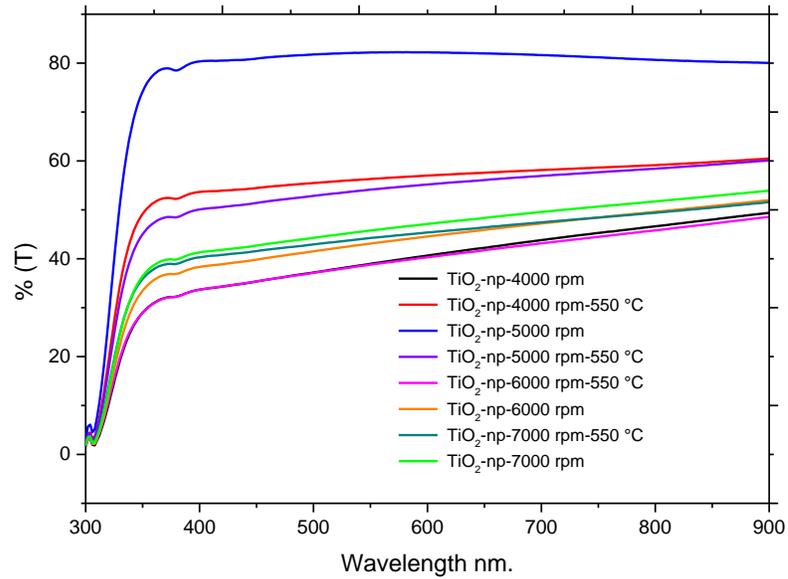


Fig. (4.20) % T películas depositadas con solución de microondas.

El análisis de reflectancia de las películas, tiene el mismo comportamiento que en la transmitancia, estos datos están incluidos, pero no hay una comparación clara de que está sucediendo con el tratamiento térmico porque en 3 casos con tratamiento térmico disminuyó y sólo en uno aumento la reflectancia. figura 4.21.

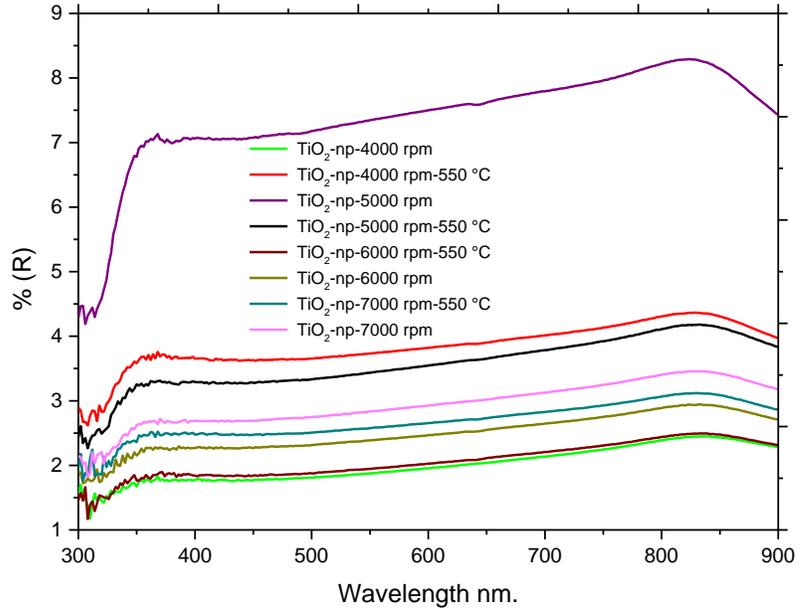


Fig. (4.21) % R de películas depositadas con solución de microondas.

#### 4.2.5 Band gap calculado en películas de TiO<sub>2</sub>-np con solución de microondas

Los band gap calculados para todas las muestras realizadas se calcularon en función de la transmitancia obtenida y la reflectancia especular, como se observa en la ecuación (1) que nos ayudó para calcular el coeficiente de absorción, una vez calculado el coeficiente de absorción se determinó el band gap por relación de Tauc que relaciona a  $(\alpha \cdot hv)^2$  vs  $hv$  es la energía del fotón [56 y 57].

$$\alpha = -\ln\left[\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2}\right] \frac{1}{d}$$

Ecuación (1). Donde ( $\alpha$ ) es el coeficiente de absorción, (R) es la reflectancia especular obtenida de la película, (T) la transmitancia de la película y d el espesor de la película.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los band gap calculados por relación de Tauc.

La variación en el band gap esta reportado que es debido a varios factores, entre ellos, si la partícula es grande el band gap tiende a disminuir, además, el espaciamiento interatómico de la distribución de las nanopartículas a través del sustrato, también influye en una disminución del band gap cuando las nanopartículas se encuentran más unidas. Para los depósitos de TiO<sub>2</sub>-np se piensa que en este caso es lo contrario a lo que dice F. U. Khan *et al.* [58] ya que el band gap calculado a las películas de TiO<sub>2</sub>-np son más grandes logrando obtener valores de 3.57 eV y valores máximos de 3.87 eV, mientras que el autor antes mencionado reportaron band gaps de 3.3 eV y máximos de 3.45 eV.

Otros factores que también afectan al cambio en el band gap están el grado de cristalinidad, tamaño de cristal, morfología del producto obtenido, entre otras, W. Promnopas *et al.* [59].

En la figura 4.22 (A y B) se muestra la gráfica del band gap obtenido para los depósitos realizados con solución de microondas, el band gap como se mencionó anteriormente se calculó con la fórmula que se describe en la ecuación (1), así una vez calculado el coeficiente de absorción, se puede determinar el band gap por relación de Tauc como se muestra a continuación.

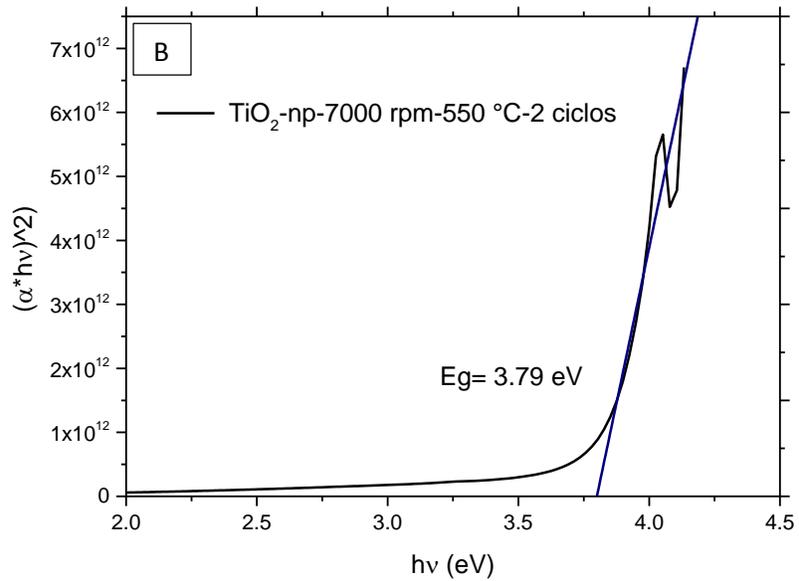
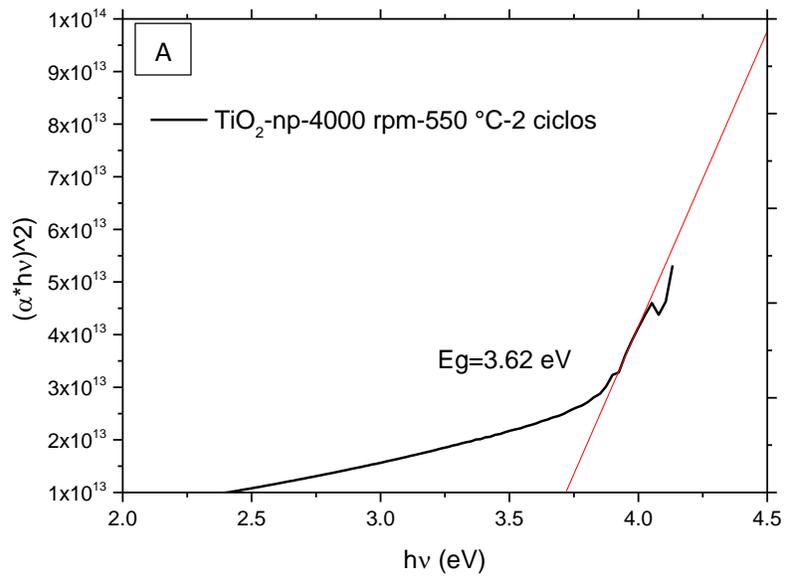


Fig. (4.22) Band gap calculado por relación de Tauc, para las muestras depositadas por spin coating con solución de microondas, (A, 4000 rpm y B, 7000 rpm).

En la tabla 4.14 se muestra el band gap calculado para todas las películas depositadas, como se mencionó anteriormente los factores que afectan el incremento del band gap son varios entre ellos está el espesor de la película, como se puede observar a medida que las revoluciones por minuto (rpm) en el equipo spin coater son menores, esto tiene grandes efectos en la disminución en el band gap como se observa en la siguiente tabla, debido a que la película es más gruesa.

Tabla 4.14 Band gap calculado para las películas realizadas por método spin coating con  $\text{TiO}_2$ -np solución de microondas obtenidas por relación de Tauc.

Muestras vidrio Corning	Eg (eV)	Muestras vidrio Corning	Eg (eV)
$\text{TiO}_2$ -np-4000 rpm, 2 ciclos	3.57	$\text{TiO}_2$ -np-6000 rpm- 550 °C-2 ciclos	3.79
$\text{TiO}_2$ -np-4000 rpm- 550 °C 2 ciclos	3.62	$\text{TiO}_2$ -np-6000 rpm- 2 ciclos	3.78
$\text{TiO}_2$ -np-5000 rpm- 2 ciclos	3.86	$\text{TiO}_2$ -np-7000 rpm- 550 °C-2 ciclos	3.79
$\text{TiO}_2$ -np-5000 rpm- 550 °C-2 ciclos	3.81	$\text{TiO}_2$ -np-7000 rpm- 2 ciclos	3.85

#### 4.2.6 %T y %R de películas depositadas con $\text{TiO}_2$ -np dispersas en etanol e isopropanol

Para las soluciones se utilizó una concentración de 0.2 g en 5 mL de solvente, con un sonicado de 15 minutos y reposo de la solución de 5 min. Las películas a las que se les midió transmitancia fueron de nanopartículas dispersas en

etanol depositadas sobre sustratos de vidrio, con depósitos de 2 ciclos a 4000 rpm y 5000 rpm, las películas mostraron una transmitancia alrededor del 75%, siendo reproducible, figura (4.23 A). Como se puede observar hay un ligero cambio en la transmitancia respecto al tratamiento térmico realizado, en este caso, esa variación puede estar relacionada con la homogeneidad de la película que influye únicamente para una misma condición de depósito, y mismo tratamiento térmico, se supone que el efecto de tratamiento térmico es incrementar la transmitancia tal y como se reporta en la referencia [60]. Sin embargo, en las películas depositadas por método spin coating con TiO<sub>2</sub>-np no se logró ver ese efecto con solvente etanol.

En base a los datos obtenidos de transmitancia y reflectancia donde mostraron mejor comportamiento las películas depositadas con isopropanol, se decidió trabajar con el solvente isopropanol durante todos los experimentos debido a que las películas presentan mayor transmitancia. La reflectancia está en función del espesor, a medida que la película es más gruesa la reflectancia tiende a disminuir por la interacción del material que permite que menos cantidad de luz sea reflejada, esto se observó con películas que presentaron 5 ciclos de depósito que no están incluidos, debido a la transmitancia de las películas obtenidas. En cambio, comparando resultados de %R para las películas realizadas con nanopartículas dispersas en etanol la reflectancia se encuentra entre un 5 y 7 % como se puede observar en la figura (4.23 B).

El efecto del tratamiento térmico en reflectancia se ve claramente en películas depositadas de TiO<sub>2</sub>-np con etanol; observando mismo efecto con isopropanol, esto se puede atribuir a que el calentamiento tiene influencia en un crecimiento y ordenamiento del tamaño de cristal, además, de que el material se vuelve más cristalino. Así mismo, con la temperatura incrementa el índice de refracción y hay una mayor densificación de la película, en lugar del cambio en la estructura química tal y como es reportado en la referencia [61].

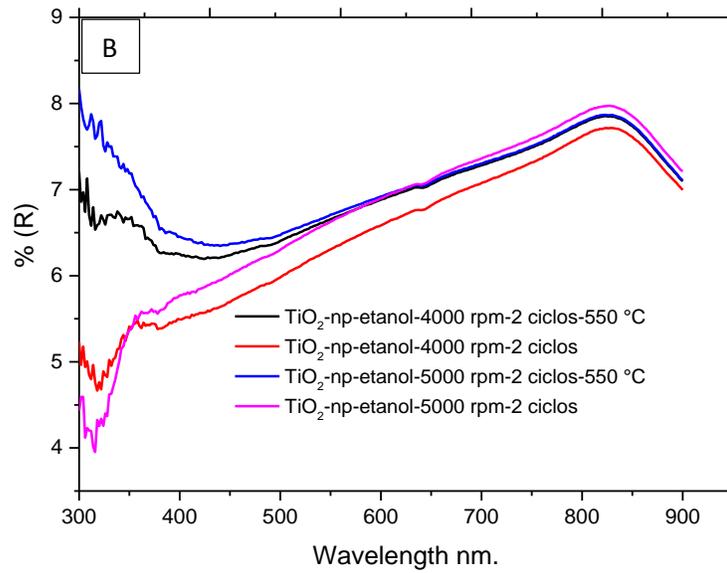
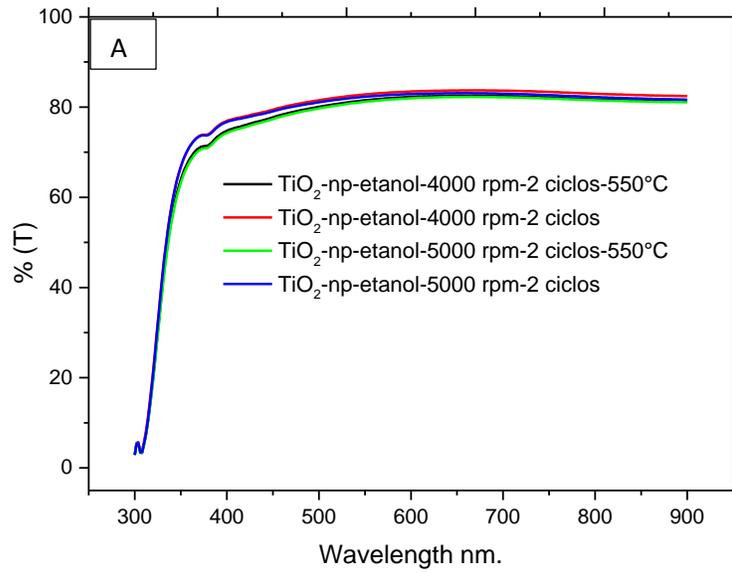


Fig. (4.23) (A) % T y (B) % R para películas depositadas con TiO<sub>2</sub>-np dispersas en etanol.

Para los depósitos a las mismas condiciones con nanopartículas dispersas en isopropanol, la transmitancia aumento alrededor del 80% como se muestra en la figura (4.24 A). Así mismo, la reproducibilidad de la película es mejor que las películas obtenidas con nanopartículas dispersas en etanol a las mismas condiciones, solo un pequeño cambio en el tratamiento térmico puede ser observado para una de las películas depositadas con y sin tratamiento térmico a 550 °C y 5000 rpm con solvente isopropanol que concuerda con la referencia antes mencionada, donde mencionan que el incremento en la transmitancia es por la temperatura de calcinado. Wen-Fan Chen *et al.* [62], obtuvieron valores de transmitancia altos, con depósitos realizados sobre sustratos de vidrio de sosa-cal-sílice y, varios ciclos de depósito de TiO<sub>2</sub>-np fueron requeridos, obteniendo valores de transmitancia altos (alrededor del 75-90 %, con diferentes ciclos de depósito).

Valores similares de transmitancia se lograron obtener en este trabajo con dos ciclos de depósito tal y como se observa en las figuras de % T. Para las TiO<sub>2</sub>-np dispersas en los solventes, la calidad de la película depositada fue bastante homogénea y la translucidez de la película fue mucho menor, esto favoreció a que una mayor cantidad de luz pasara a través de la película logrando obtener valores de transmitancia mucho mejores.

Para los depósitos realizados con nanopartículas dispersas en isopropanol se puede apreciar, una mejor tendencia en el comportamiento de la gráfica y la reflectancia es muy similar a la obtenida con solución en etanol, para depósitos realizados a 4000 rpm, 2 ciclos de depósito y horneado a 550 °C, los valores de reflectancia se encuentran alrededor de 7% y disminuyendo para los depósitos realizados a 5000 rpm, 2 ciclos de depósito, horneado a 550 °C, se obtienen reflectancias entre 5 y 6 % como se puede observar en la figura (4.24 B). También, el tratamiento térmico aplicado a las películas debido a que el material se vuelve más cristalino, la reflectancia aumentó un pequeño porcentaje, para las muestras observadas en la gráfica anterior con películas

depositadas sobre vidrio Corning con nanopartículas dispersas en etanol, lo mismo sucede con las películas depositadas con solución de nanopartículas dispersas en isopropanol.

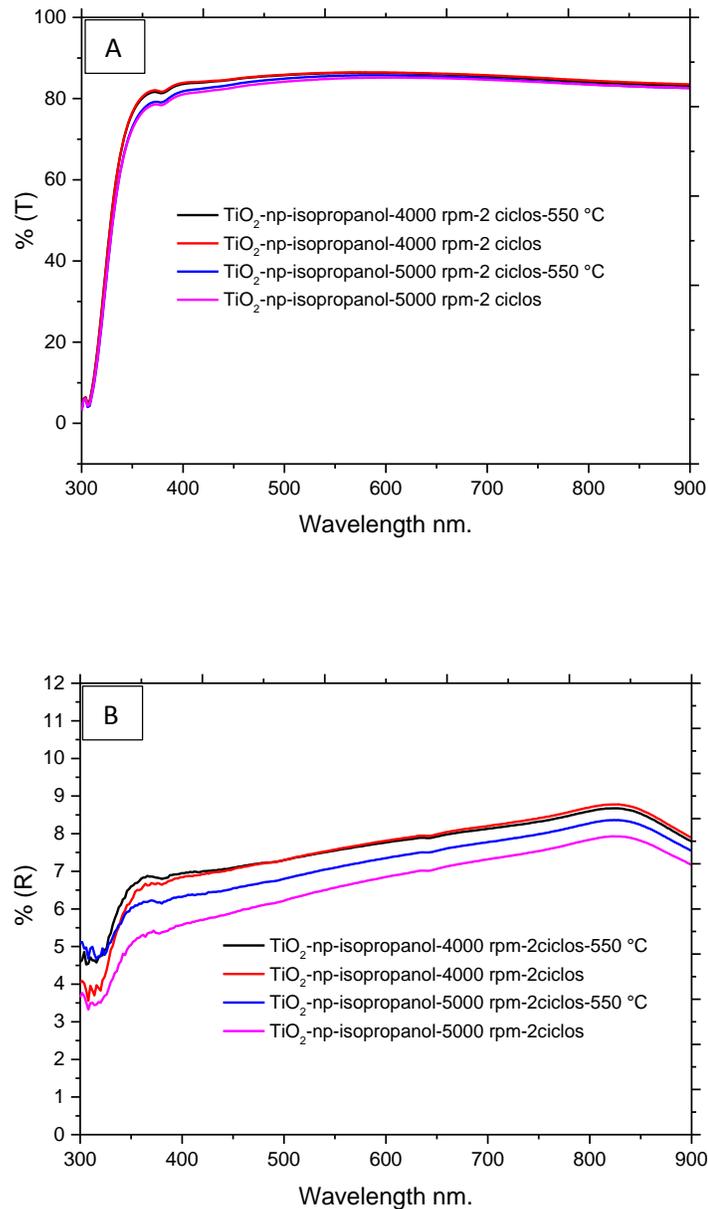
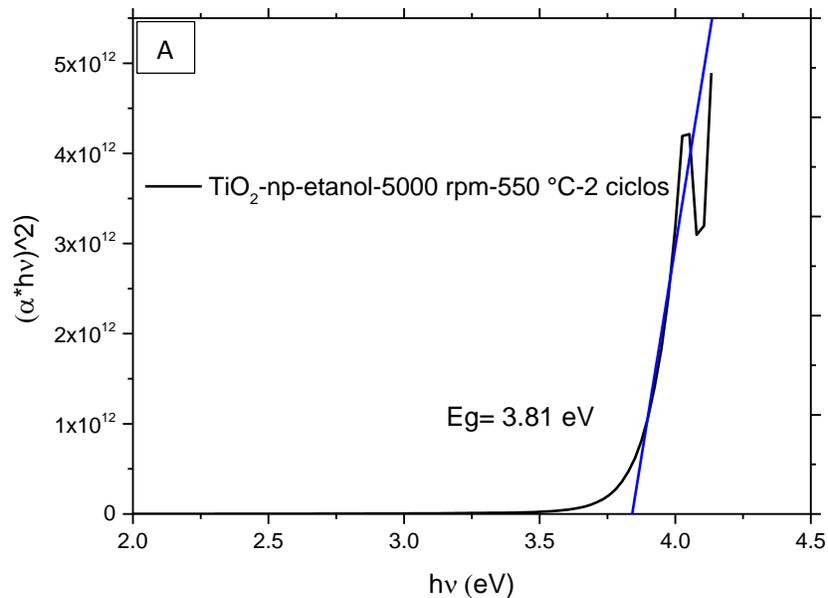


Fig. (4.24) (A) % T y (B) % R para las películas depositadas con TiO<sub>2</sub>-np dispersas en isopropanol.

#### 4.2.7 Band gap calculado en películas con TiO<sub>2</sub>-np dispersas en etanol e isopropanol

Los band gap obtenidos tienen el mismo comportamiento que la solución de microondas, esto debido a lo explicado en secciones anteriores. Artículos revisados que utilizaron el método de spin coating para depositar TiO<sub>2</sub>-np han obtenido band gaps que se encuentran en función del ciclo de depósito, entre más ciclos depositen el band gap disminuye como reporta M.I Khan *et al.* Referencia [55] que ya ha sido mencionada anteriormente. En la figura 4.25 (A y B), se muestra el band gap calculado por relación de Tauc, para dos muestras depositadas por spin coating con TiO<sub>2</sub>-np dispersas en solventes etanol e isopropanol.



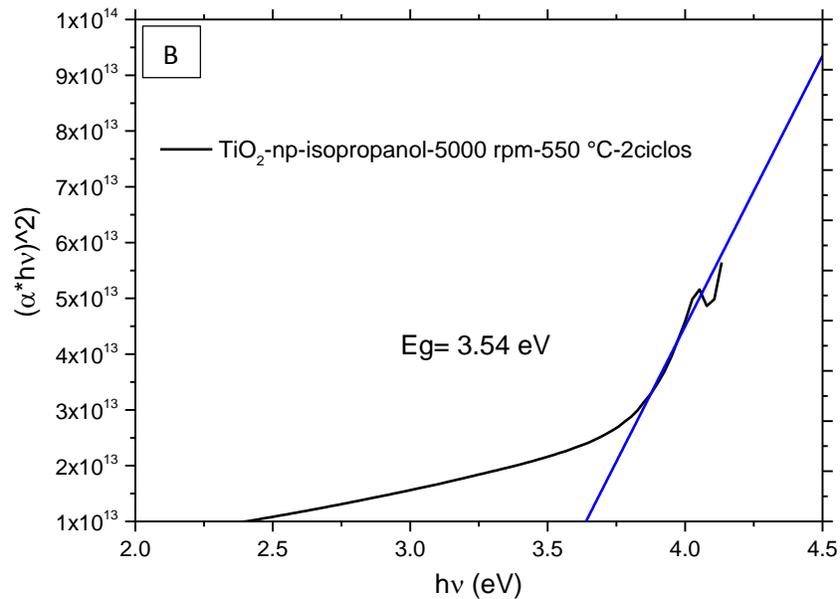


Fig. (4.25) Band gap calculado por relación de Tauc, para las muestras depositadas por spin coating,  $\text{TiO}_2$ -np dispersas en etanol (A) e isopropanol (B).

#### 4.2.8 Optimización del depósito de $\text{TiO}_2$ -np dispersas en isopropanol depositadas sobre FTO, FTO/ $\text{TiO}_2$ -cp y vidrio Corning a baja concentración

Se preparó una solución con nanopartículas a baja concentración, 20 mg/mL de isopropanol, con sonicado de 15 min, se pretende que al dar un sonicado favorezca a un mejor control de dispersión de las nanopartículas. La solución se dejó reposar por un tiempo de 5 min, pasando estos 5 minutos se depositó sobre FTO que es un vidrio conductor utilizado en celdas solares, sobre este sustrato también se depositó una capa de  $\text{TiO}_2$ -cp y sobre ella se depositaron las nanopartículas, la capa de  $\text{TiO}_2$ -cp permite un sellado físico del FTO evitando así que las celdas den corto, favoreciendo el paso de los electrones

o bloqueo de los huecos, esa es su principal función. Para el depósito de TiO<sub>2</sub>-np sólo se realizó un ciclo de depósito a las condiciones que se muestran en la tabla 4.15.

Tabla 4.15 Condiciones de depósito de las TiO<sub>2</sub>-np, muestras depositadas a baja concentración dispersas en isopropanol.

rpm	Vel. giro	t de giro (s)	Modo	Secado	Calcinación (°C)	Ciclos de depósito
5000	1000	35	dinámico	Tamb	450	1

Para los depósitos realizados a baja concentración, se lograron mejores resultados en valores de transmitancia para películas depositadas sobre sustratos de vidrio. Por otra parte, cuando se utilizó TiO<sub>2</sub>-np a baja concentración en depósitos sobre sustratos FTO, la transmitancia obtenida es muy similar a los valores obtenidos con TiO<sub>2</sub>-np a concentraciones más altas. Así mismo, el utilizar sustratos de FTO implica una mayor rugosidad comparada con el sustrato de vidrio, es así, como se logró obtener espesores requeridos para las celdas solares.

Las condiciones de depósito a baja concentración de TiO<sub>2</sub>-np dispersas en isopropanol, favorecieron tanto en valores de transmitancia y espesor obtenidos sobre sustratos de FTO para la aplicación como ETL en celdas solares. Los valores de espesor se analizaron por Perfilometría tal y como se discute en el capítulo 4.4. El depósito realizado a baja concentración se mejoró tanto en homogeneidad y mejor control para medición de espesor, como se puede apreciar en la siguiente imagen que es un depósito realizado de

TiO<sub>2</sub>-np dispersas en isopropanol a baja concentración a las condiciones antes especificadas en la tabla 4.15. Como se observa la película depositada tiene una translucidez mínima y el paso de la luz es mucho mejor como se puede apreciar en la figura 4.26, inclusive el depósito realizado fue sobre FTO/TiO<sub>2</sub>-cp.



Fig. (4.26) Depósito de TiO<sub>2</sub>-np solución a baja concentración sobre FTO/TiO<sub>2</sub>-cp, un ciclo, horneado a 450 °C por una hora.

### 4.3 Comparación del %T en FTO/TiO<sub>2</sub>-cp/TiO<sub>2</sub>-np y vidrios Corning

Se realizaron depósitos de las TiO<sub>2</sub>-np dispersas en isopropanol a baja concentración sobre, FTO/TiO<sub>2</sub>-cp y vidrios Corning, ya que dependiendo de la superficie el comportamiento de las nanopartículas cambia, desde homogeneidad de las películas hasta cambios en transmitancia y comportamiento óptico diferente, cambio en los valores de espesor medidos por perfilometría que, más adelante se hablará de los respectivos resultados a través de esta técnica.

Para los depósitos realizados sobre vidrio Corning que únicamente llevan un ciclo de depósito de nanopartículas, horneado a 450 °C por una hora presentan una transmitancia cercana al 85 % (figura 4.27), sin comportamiento de ondas debido a que son nanopartículas y la orientación es al azar, no se logran ver ondas a menos que las nanopartículas sean lo más pequeñas posibles. Sin

embargo, para los depósitos realizados sobre FTO/TiO<sub>2</sub>-cp la transmitancia disminuye esto debido al espesor de la capa de TiO<sub>2</sub>-cp, como se observa en la figura 4.27, obteniendo una transmitancia alrededor del 80 %. Además, se observa el comportamiento de ondas presentes que vienen principalmente de la TiO<sub>2</sub>-cp (figura 4.27), parece ser que de alguna manera esa influencia de ondas nos da una idea de las propiedades ópticas de la película que son buenas, a escala molecular el arreglo debe ser mejor, no se notó cambios al incorporar las nanopartículas sobre la capa compacta se seguía comportando igual.

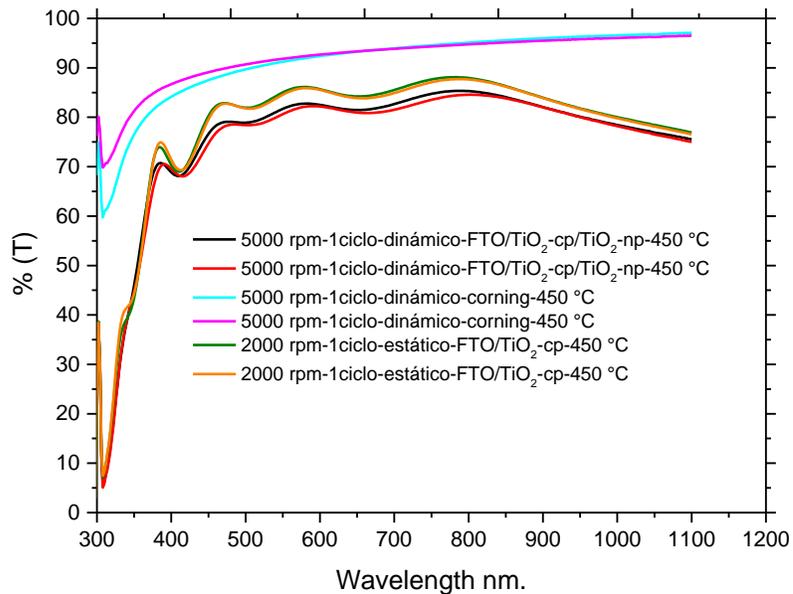


Fig. (4.27) Comportamiento %T de TiO<sub>2</sub>-np depositadas sobre vidrio Corning y FTO/TiO<sub>2</sub>-cp y sin TiO<sub>2</sub>-np solo FTO/TiO<sub>2</sub>-cp.

### 4.3.1 Comparación de reflectancia dependiendo del sustrato

Con la finalidad de observar el comportamiento de las  $\text{TiO}_2\text{-np}$  en diferentes sustratos, se midió reflectancia especular de los depósitos realizados sobre vidrio,  $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cp}$  y  $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cp}/\text{TiO}_2\text{-np}$ . Se observó que los depósitos se comportan de diferente forma, para los depósitos de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  sobre sustratos de vidrio se observa que la reflectancia es muy pequeña alrededor del 5 % figura 4.28. Sin embargo, los depósitos realizados sobre ( $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cp}/\text{TiO}_2\text{-np}$ ) la reflectancia aumentó alrededor de un 15 % considerando únicamente la zona donde  $\text{TiO}_2\text{-np}$  absorbe alrededor de una longitud de onda de 387 nm, figura 4.28. Para los depósitos de ( $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cp}$ ) se observa que, en esta capa, que es la capa compacta la reflectancia está aún más elevada alrededor del 22 %, figura 4.28, refleja mayor cantidad de luz y comparando con nanopartículas ayuda a que esa reflectancia sea disminuida. Es importante que la reflectancia sea mínima ya que alta transmitancia y baja reflectancia son dos factores importantes que favorecen al incremento de la eficiencia de conversión de las celdas solares. Dejar pasar mayor cantidad de luz y reflejar lo mínimo favorece a que la luz sea absorbida por la perovskita, favoreciendo a que una mayor cantidad de fotones incidan sobre el material separando las cargas que serán conducidas a través de la ETL los electrones, y en la HTM los huecos, que a su vez por medio de un circuito externo se produzca energía eléctrica.

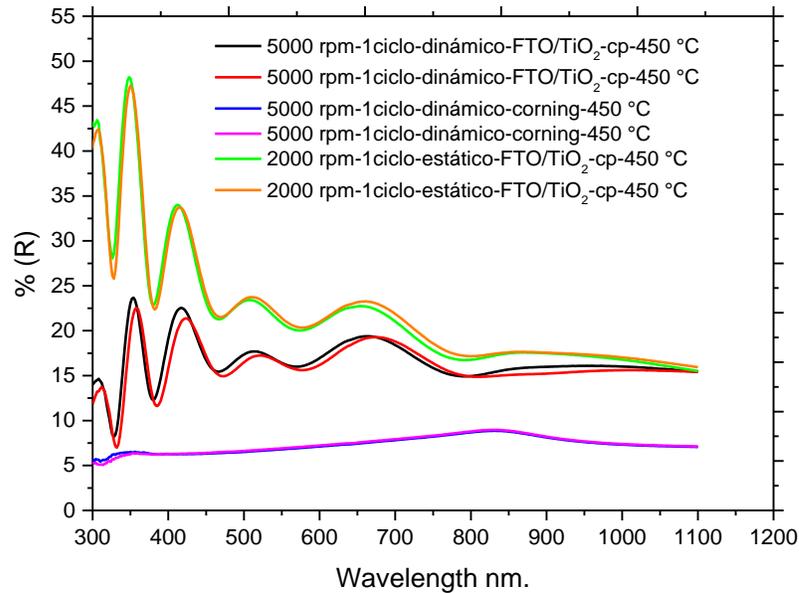


Fig. (4.28) Comportamiento %R de TiO<sub>2</sub>-np depositadas sobre vidrio Corning y FTO/TiO<sub>2</sub>-cp, y sin TiO<sub>2</sub>-np sólo FTO/TiO<sub>2</sub>-cp.

#### 4.3.2 Band gaps calculados para las muestras depositadas sobre FTO/TiO<sub>2</sub>-cp/TiO<sub>2</sub>-np y vidrios Corning por relación de Tauc y coeficiente de absorción

El comportamiento del band gap es cambiante dependiendo del sustrato. Sin embargo, para las muestras calculadas en relación al coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y energía ( $h\nu$ ), parece ser que se ajusta mejor al band gap de TiO<sub>2</sub>-np depositadas sobre FTO/TiO<sub>2</sub>-cp obteniendo valores muy cercanos a 3.28 eV, A. Hosseini *et al.* [63] obtuvieron resultados similares a los obtenidos en este trabajo. Sobre vidrio Corning el band gap calculado disminuyó obteniendo valores muy por debajo de 3 eV parece ser que la superficie, así como el acomodo de las TiO<sub>2</sub>-np dependiendo del sustrato, se comporta diferente como se puede observar en la tabla 4.16.

Tabla 4.16 Cálculo del band gap obtenido por relación de Tauc y en relación al coeficiente de absorción.

<b>Band gap calculado por relación de Tauc</b>	<b>Eg (eV)</b>
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-FTO/TiO <sub>2</sub> -cp-450 °C	3.61
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-FTO/TiO <sub>2</sub> -cp-450 °C	3.55
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-corning-450 °C	3.47
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-corning-450 °C	3.52
<b>Band gap calculado en relación al coeficiente de absorción</b>	<b>Eg (eV)</b>
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-FTO/TiO <sub>2</sub> -cp-450 °C	3.13
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-FTO/TiO <sub>2</sub> -cp-450 °C	3.05
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-corning-450 °C	2.69
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-1 ciclo-dinámico-corning-450 °C	2.91

#### 4.4 Perfilometría

La técnica de Perfilometría utilizada, proporcionó información acerca de los espesores óptimos para la incorporación de las TiO<sub>2</sub>-np en celdas solares, para medir los espesores de las películas depositadas a través de equipo spin coater. Para realizar las mediciones de espesor por esta técnica, es necesario hacer un corte de la película ya sea con un cottonete removiendo en la parte central la película, se forma una línea con un ancho alrededor de 3 mm, y sobre esta es posible medir con el equipo el espesor. Básicamente el equipo cuenta con una aguja que se mueve arriba o abajo y a los lados izquierdo y derecho en la que puede recorrer todo el sustrato, la zona de interés es aquella que ha sido removida, la medición puede ser de la zona limpia a la película o de la película a la zona limpia obteniendo los datos de forma gráfica o únicamente

el valor que corresponde al espesor de la película. A continuación, se presentan dichos resultados obtenidos a través de dicha técnica.

Siguiendo el orden del capítulo anterior de los diferentes depósitos realizados para diferentes sustratos y soluciones preparadas con diferentes concentraciones de las nanopartículas, a través de perfilometría para los depósitos realizados con solución del microondas se lograron medir dichas películas, obteniendo los siguientes resultados de la tabla 4.17. Como se puede observar los valores presentados nos dan únicamente una idea de cuál podría ser el espesor, sin embargo, para realizar mediciones de materiales porosos es complicado lograr obtener resultados que sean comparativos. La tabla muestra variaciones en el espesor conforme se aumentan las rpm del equipo, al momento del depósito la película tiende a ser más delgada, es por ello que se realizaron dos mediciones de espesor por película, para lograr tener una comparación más clara, que no en todos los casos se dio.

Tabla 4.17 Espesor obtenido por perfilometría a películas de TiO<sub>2</sub>-np con solución de microondas.

Muestras vidrio Corning	Espesor (nm)
TiO <sub>2</sub> -np-4000 rpm	180
TiO <sub>2</sub> -np-4000 rpm-550 °C	131 - 157
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm	No se logró medir
TiO <sub>2</sub> -np-5000 rpm-550 °C	172 - 178
TiO <sub>2</sub> -np-6000 rpm	218 - 223
TiO <sub>2</sub> -np-6000 rpm-550 °C	225 - 159
TiO <sub>2</sub> -np-7000 rpm	No se logró medir
TiO <sub>2</sub> -np-7000 rpm-550 °C	102 - 99

Los espesores obtenidos para los depósitos con nanopartículas dispersas en isopropanol y etanol, estos depósitos se realizaron con una concentración de  $\text{TiO}_2$ -np de 0.2 g dispersas en 5 mL de solvente, como se muestra a continuación en la tabla 4.18. Se puede observar que todos los espesores son menores a 66 nm, los espesores son muy delgados se necesitan varios ciclos para obtener alrededor de 300 nm, esto disminuiría la transmitancia lo cual no es favorable para aplicación en celdas solares.

Tabla 4.18 Espesor obtenido de  $\text{TiO}_2$ -np dispersas en etanol e isopropanol.

<b>Muestras vidrio Corning</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b>Muestras vidrio Corning</b>	<b>Espesor (nm)</b>
$\text{TiO}_2$ -np isopropanol- 4000 rpm-550 °C	61 - 60	$\text{TiO}_2$ -np etanol-4000 rpm-550 °C	58 - 33
$\text{TiO}_2$ -np isopropanol- 4000 rpm	50	$\text{TiO}_2$ -np etanol-4000 rpm	56
$\text{TiO}_2$ -np isopropanol- 5000 rpm-550 °C	66	$\text{TiO}_2$ -np etanol-5000 rpm-550 °C	59 - 45
$\text{TiO}_2$ -np isopropanol- 5000 rpm	30 - 35	$\text{TiO}_2$ -np etanol-5000 rpm	32 - 47

#### **4.4.1 Comparaciones gráficas de espesor de las películas de TiO<sub>2</sub>-np depositadas por spin coating dispersas en solventes y solución de microondas**

A continuación, se presenta la variación que se tiene al depositar las nanopartículas de microondas y nanopartículas dispersas en solventes isopropanol y etanol, la comparación es entre TiO<sub>2</sub>-np dispersas en isopropanol y TiO<sub>2</sub>-np solución de microondas depositado a las mismas condiciones por método spin coating. Para las muestras realizadas con etanol como solvente presentan el mismo comportamiento que la gráfica de nanopartículas dispersas en isopropanol, es por ello que no está incluida, como se puede apreciar en las figuras 4.29 y 4.30, si observamos las dos gráficas. Esta variación de porqué las nanopartículas dispersas en solventes presentan mejor comportamiento es debido a concentración de las nanopartículas, siendo 0.2 g dispersas en 5 mL de solvente por lo que tenemos menor cantidad de nanopartículas de mayor tamaño; esto evita que se generen picos incluso más grandes a 1 μm. La concentración de la solución de microondas es todo el rendimiento de la síntesis por lo que tenemos mayor cantidad de partículas grandes que hacen que se generen crecimientos muy bruscos al momento de medir por perfilometría. Además, parece ser que el molido con mortero de ágata que se realiza a las nanopartículas antes de ser dispersas en solventes favoreció a que ese crecimiento brusco disminuyera logrando medir mejor los espesores.

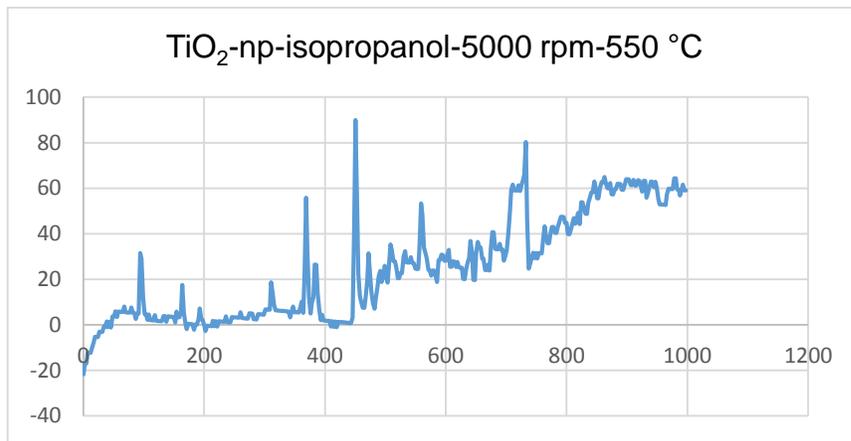


Fig. (4.29) Medición de espesor por perfilometría de las TiO<sub>2</sub>-np dispersas en isopropanol, depósito por spin coating a 5000 rpm.

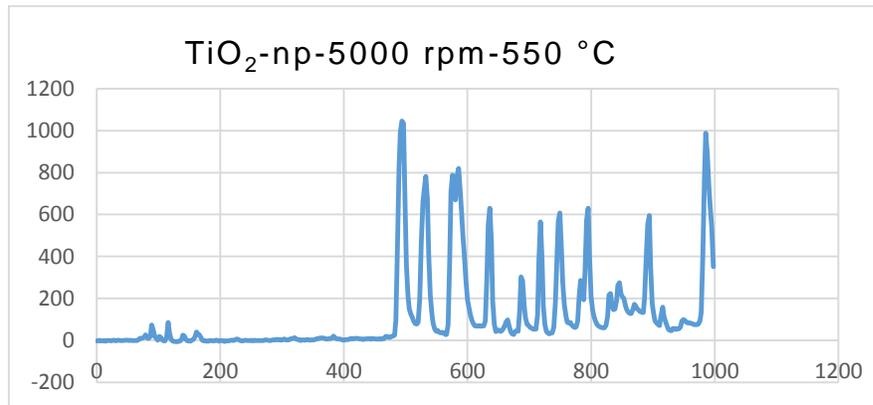


Fig. (4.30) Medición de espesor por perfilometría de las TiO<sub>2</sub>-np solución de microondas, depósito por spin coating a 5000 rpm.

#### 4.4.2 Depósitos de TiO<sub>2</sub>-np a baja concentración

Para una celda solar el espesor adecuado se encuentra entre 250 y 350 nm de la capa de TiO<sub>2</sub>-np, la optimización de estos depósitos con solución a baja concentración favoreció a la medición de espesor obteniendo espesores sobre FTO/TiO<sub>2</sub>-cp, que se encuentran en el rango de 250 a 300 nm como se observa en la tabla 4.19.

Los espesores de TiO<sub>2</sub>-np en vidrio Corning son menores ya que de alguna manera la rugosidad del FTO; sobre la capa compacta de TiO<sub>2</sub>-cp favorece a un incremento del espesor de TiO<sub>2</sub>-np, el vidrio es más liso y una mayor cantidad de material se desliza a través del sustrato perdiendo así espesor de la película. El comportamiento de mojabilidad de las TiO<sub>2</sub>-np tiene relación con la rugosidad de la película y el sustrato, un estudio realizado a TiO<sub>2</sub>-np a través de diferentes ciclos de depósito por método spin coating, demuestra que la mojabilidad de la película depende principalmente de la rugosidad de la misma, es por ello que los cambios ocurridos para los espesores obtenidos a través de sustratos FTO y vidrio suelen ser mayores en FTO, se piensa que el ángulo de contacto en FTO es mucho menor que en vidrio corning tal y como discuten en la referencia que ya ha sido mencionada anteriormente [62]. Para depósitos realizados de TiO<sub>2</sub>-np sobre vidrio donde se realizaron mediciones de hidrofiliidad y ángulo de contacto que demuestran que, a medida que la rugosidad de la película es mayor el ángulo de contacto o mojabilidad tiende a ser menor, entonces en este trabajo se atribuye a un gran cambio en el espesor de las películas obtenidas debido a lo antes analizado ya que la superficie del FTO es mucho más rugosa.

Tabla 4.19 Medición de espesores por perfilometría de las TiO<sub>2</sub>-np depositadas sobre FTO/TiO<sub>2</sub>-cp y vidrio Corning.

Condiciones de depósito TiO <sub>2</sub> -np sobre FTO/TiO <sub>2</sub> -cp	Espesor (nm)
5000 rpm-1ciclo-dinámico-FTO/TiO <sub>2</sub> -cp-450 °C	296
5000 rpm-1ciclo-dinámico-FTO/TiO <sub>2</sub> -cp-450 °C	250
5000 rpm-1ciclo-dinámico-corning- 450 °C	160
5000 rpm-1ciclo-dinámico-corning- 450 °C	183

#### 4.5 Desarrollo y caracterización eléctrica de celdas solares de perovskita

Se realizaron varios dispositivos fotovoltaicos de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ), con y sin  $\text{TiO}_2\text{-np}$ . Para poder observar el desempeño de las mismas se midieron las curvas J-V en simulador solar modelo Newport Oriel sol 3A, donde se obtuvieron las principales características eléctricas del dispositivo.

Los principales parámetros que se miden en un simulador solar, en base a los datos que especifican los fabricantes son: factor de forma (FF), corriente a corto circuito ( $I_{sc}$ ), voltaje a circuito abierto, ( $V_{oc}$ ), porcentaje de eficiencia de la celda, ( $\eta$ ), voltaje máximo ( $V_{max}$ ), corriente máxima ( $I_{max}$ ), potencia máxima ( $P_{max}$ ) [64], para formar la curva J-V. Estos, son datos que se procesan a través del software LabView que se encuentra conectado al multímetro de voltaje y corriente, y a la PC.

Entonces, una buena medición en simular solar consta de: Condiciones estándar de medición, (STC, por sus siglas en ingles), es decir, las mediciones se realizan a temperatura ambiente de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , AM 1.5 G y  $100\text{ Mw/cm}^2$ . Para ello, una celda de referencia de silicio calibrada es utilizada, logrando de esta manera aproximar la intensidad de luz a un sol, el área iluminada de la celda en este caso fue de  $0.1\text{ cm}^2$  [65]. El proceso de medición consta de un simulador solar y su respectiva fuente de alimentación, cuenta con una lámpara de arco de xenón de  $1000\text{ W}$  [66], la celda de silicio calibrada para proporcionar una aproximación cercana a la intensidad de un sol [67], como se especificó en el párrafo anterior, una fuente de voltaje y corriente y el adquisidor de datos junto con la PC que proporcionan la información de los datos de la curva J-V se requiere, la celda es iluminada por la parte del FTO. Para que se pueda llevar a cabo la lectura de datos hay que conectar la celda a medir, haciendo contacto con los caimanos en el polo positivo y negativo de la celda, esto a su vez, genera un barrido que se hace de carga electrónica y variación de corriente y voltaje proporcionada por el multímetro y la celda que se está midiendo, el software PVIV 91540 versión 2.1 de LabVIEW, puede

calcular y graficar los parámetros más importantes de la celda solar, como ya se describió anteriormente [68].

En la figura 4.31 que se presenta a continuación, se puede visualizar de forma general lo antes mencionado; donde se observan los elementos necesarios que conforman al simulador solar, (1) computadora, (2) calibrador de la celda de referencia, (3) simulador solar, (4) sistema de medición donde es colocada la celda solar a medir, (5) celda de referencia calibrada de silicio monocristalino, (6) fuente de alimentación del simulador solar, y (7) multímetro.

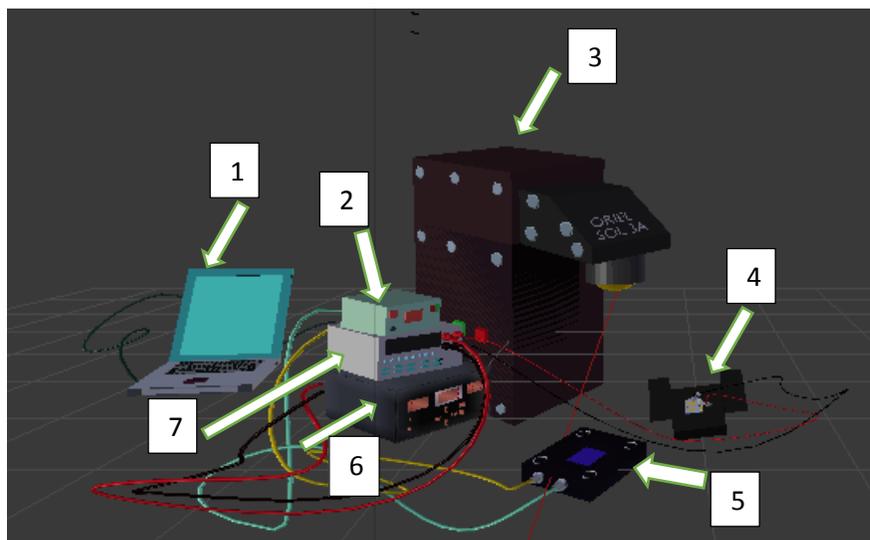


Fig. (4.31) Setup de medición de las celdas solares de perovskita, en simulador solar y sus respectivos componentes.

Para el desarrollo de las celdas solares con nanopartículas, primero se necesita depositar una ETL o bloqueadora de huecos que evita precisamente un corto circuito en una celda solar, esta tiene un espesor de 35 a 40 nm, sellando en su totalidad la capa del vidrio conductor FTO, el espesor en el caso de las celdas realizadas con nanopartículas fue de 250 a 300 nm. La función

de la perovskita es absorbedor de la luz y el espesor que se utilizó fue de 380 nm. Para, el Spiro OMeTAD o HTM material transportador de huecos, se utilizó un espesor de 250 nm. Finalmente, los respectivos contactos de Au son realizados a través de evaporación térmica, y se depositó un espesor de 60 nm.

A continuación, se observa el esquema general que constituye a los dispositivos fotovoltaicos realizados figura 4.32 (A), y el diagrama de bandas correspondiente a las celdas solares, en él se puede observar como es la movilidad del par electron-hueco. Las cargas son separadas por el material absorbedor de la luz que es la perovskita logrando viajar a través de la ETL los electrones, y hacia la HTM los huecos, cuando las cargas logran llegar al ánodo y al cátodo por medio de un circuito externo pueden producir fotocorriente [69], figura 4.32 (B).

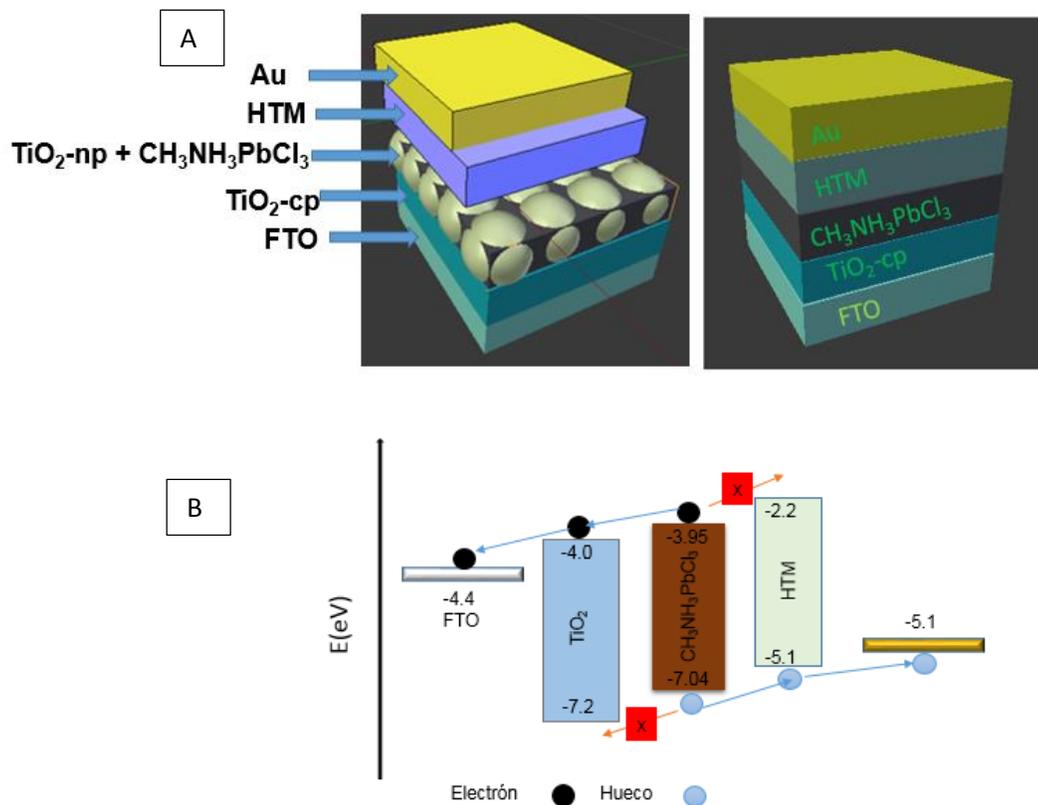
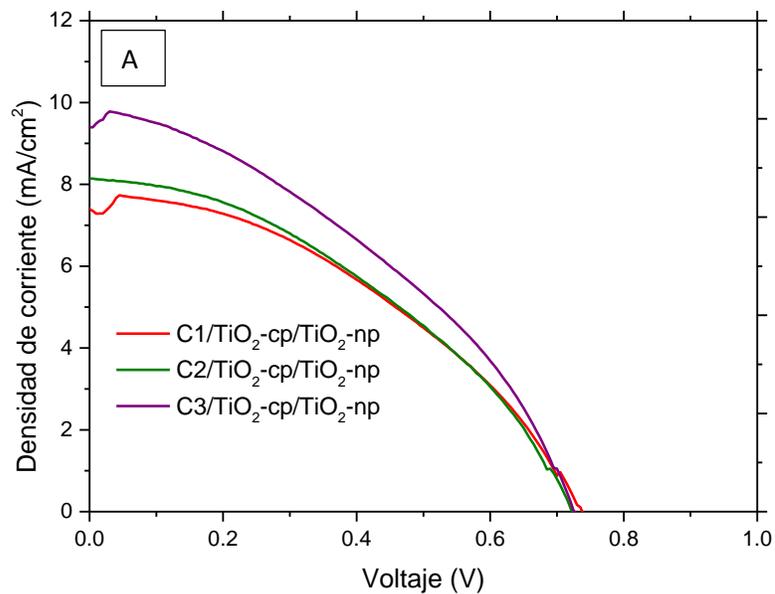


Fig. (4.32, A) Esquema general de dispositivos fotovoltaicos de perovskita con y sin  $\text{TiO}_2\text{-np}$  y diagrama de bandas (B). Los valores de niveles de energía fueron tomados de las referencias [70,71 y 72].

#### 4.5.1 Depósito de $\text{TiO}_2\text{-np}$ a baja concentración sobre ETL en celdas solares de perovskita con $\text{TiO}_2\text{-cp}$ convencional

El depósito de  $\text{TiO}_2\text{-np}$  a baja concentración fue probado en celdas con perovskita debido a los resultados obtenidos y discutidos antes, se realizaron 4 dispositivos dentro de la cámara de guantes, con y sin  $\text{TiO}_2\text{-np}$ , solo la  $\text{TiO}_2\text{-cp}$  convencional que se realiza por agitación magnética. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Para las celdas realizadas con nanopartículas se muestran sus respectivas curvas J-V en las figuras (4.33 A y B). Uno de los principales factores que podría ser afectado en las bajas eficiencias en las celdas solares realizadas puede ser debido a la absorción de fotones en la interface  $\text{TiO}_2$ /perovskita y la extracción de las cargas que no están pasando a través del semiconductor de manera eficiente conlleva a pérdidas grandes de eficiencia [73], el  $V_{oc}$  puede ser afectado por la temperatura de calcinación del  $\text{TiO}_2$ -np, esto se observó para depósitos realizados sin tratamiento térmico realizado a las  $\text{TiO}_2$ -np resultados que más adelante se muestran, la función de las nanopartículas es mejorar el transporte del electrón, cuando se logra una buena extracción de las cargas.



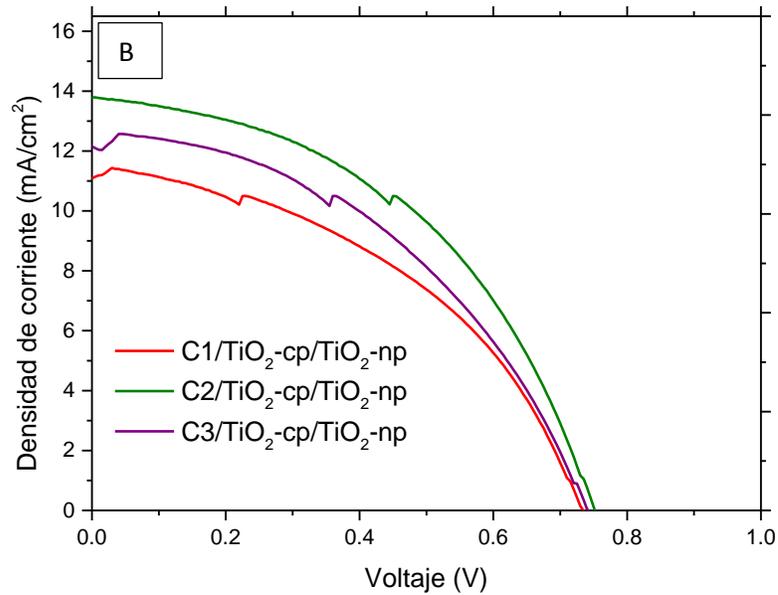


Fig. (4.33 A y B) Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita con TiO<sub>2</sub>-np sintetizadas por método de microondas.

Las mayores eficiencias obtenidas por contacto se pueden observar en la Tabla 4.20, probablemente la variación en resistencia en serie es debido a que la capa de nanopartículas depositada por método spin coating haya sido removida al depositar la perovskita material absorbedor de luz ya que una celda presenta mejor factor de forma (FF) y otra no, también se puede observar mayor homogeneidad de contacto tanto en  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  para las dos celdas.

Tabla 4.20 Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita con TiO<sub>2</sub>-np.

<b>A3</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	7.66	0.73	40.68	2.29
C2	7.97	0.71	40.51	2.32
C3	9.61	0.72	38.61	<b>2.7</b>
<b>A4</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	11.31	0.73	44.58	3.69
C2	13.61	0.74	47.32	<b>4.83</b>
C3	12.4	0.74	44.65	4.11

Para las celdas que son sin nanopartículas presentaron mayor variación por contacto tanto en la J<sub>sc</sub> y el V<sub>oc</sub>, los dos parámetros se ven afectados debido a que existe variación en él, que viene de la interface TiO<sub>2</sub>-cp/perovskita como se puede observar en las figuras (4.34 A y B).

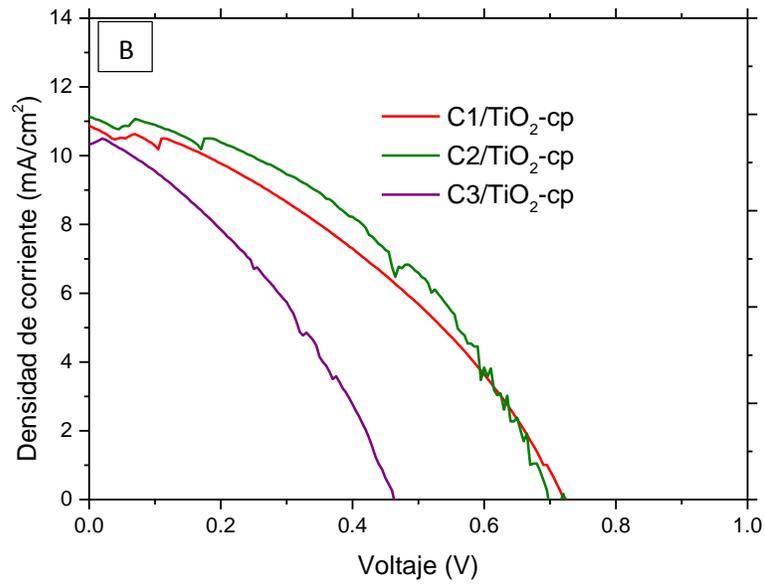
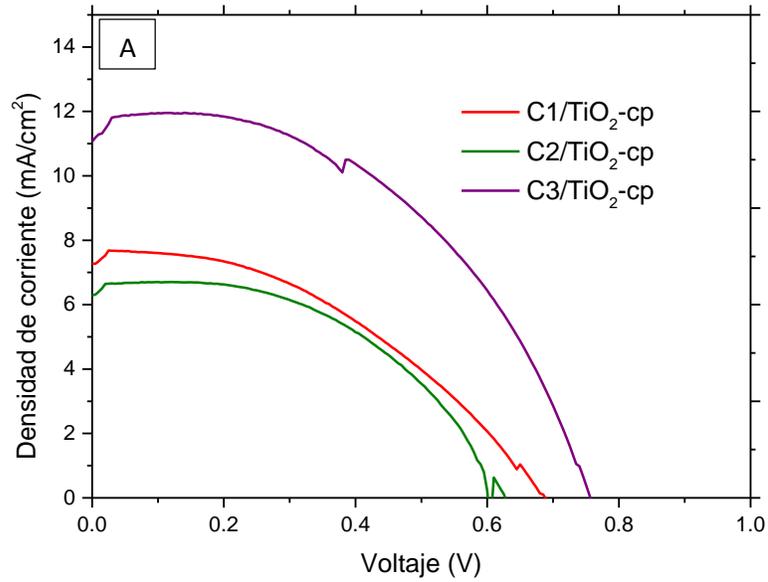


Fig. (4.34 A y B) Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita sin TiO<sub>2</sub>-np solo capa TiO<sub>2</sub>-cp.

En este caso en la tabla 4.21 se muestran las mejores eficiencias por contacto para las celdas realizadas sin TiO<sub>2</sub>-np, comparando las tablas anteriores las celdas con TiO<sub>2</sub>-np tienen una mayor eficiencia de 4.83 % y sin nanopartículas 4.36 %.

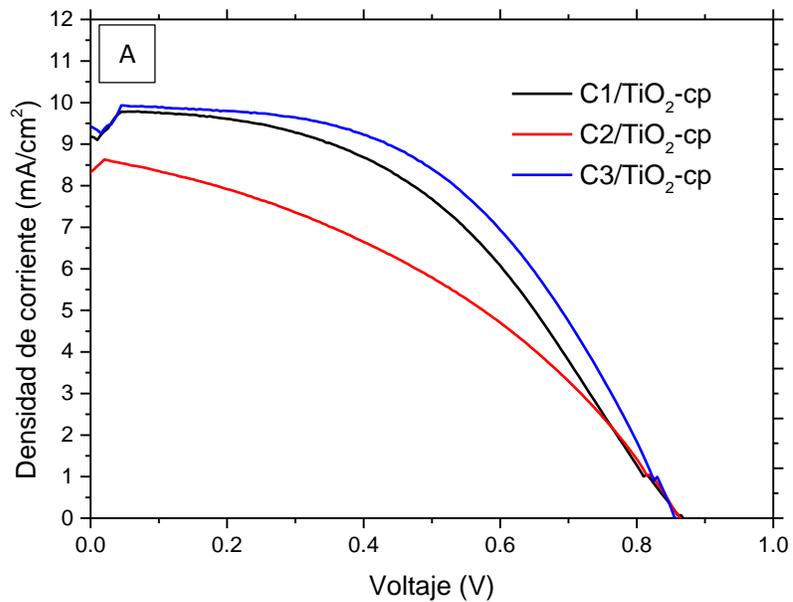
Tabla 4.21 Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita sin TiO<sub>2</sub>-np.

<b>A7</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	7.52	0.68	42.42	2.19
C2	6.46	0.62	51.03	2.09
C3	11.42	0.75	50.39	<b>4.36</b>
<b>A8</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	10.9	0.72	37.09	2.93
C2	11.15	0.71	41.17	<b>3.28</b>
C3	10.47	0.46	35.64	1.73

#### 4.5.2 Depósito de TiO<sub>2</sub>-np a baja concentración sobre ETL en celdas solares de perovskita con TiO<sub>2</sub>-cp sonicado

Para el siguiente caso de celdas de perovskita se realizaron 6 dispositivos con TiO<sub>2</sub>-cp sonicado y las celdas se realizaron fuera de la cámara de guantes por lo que los incrementos en las eficiencias no aumentaron ya que la humedad en celdas de perovskita fuera de la cámara de guantes es mayor y esto afecta en la degradación del material, y bajas eficiencias. TiO<sub>2</sub>-cp sonicado es mejor que TiO<sub>2</sub>-cp convencional debido a que el sellado de la película es más homogéneo, por lo que los parámetros de la celda se ven mejorados.

A continuación, discutiremos las celdas realizadas que son: con y sin TiO<sub>2</sub>-np y tratamiento térmico a 450 °C por una hora, y con TiO<sub>2</sub>-np sin tratamiento térmico. En las figuras (4.35 A y B) que son celdas realizadas sin nanopartículas se puede apreciar un aumento en V<sub>oc</sub> y J<sub>sc</sub> fuera de la cámara de guantes disminuye, esto comparado con las celdas TiO<sub>2</sub>-cp convencional donde las gráficas y tablas presentan mayor J<sub>sc</sub>, la homogeneidad de celdas con TiO<sub>2</sub>-cp sonificado es mejor y el FF se mejora.



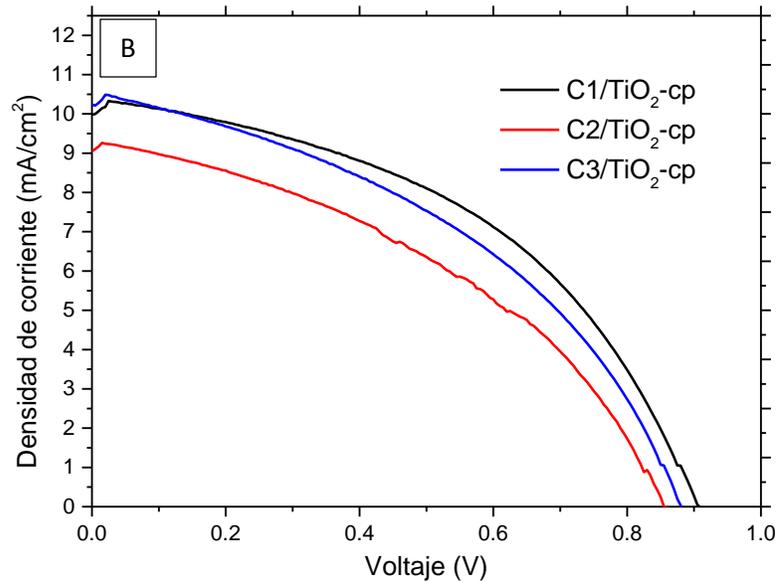


Fig. (4.35 A y B) Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita sin TiO<sub>2</sub>-np.

La caracterización eléctrica obtenida de estas celdas se puede observar en la tabla 4.22, las mejores eficiencias por contacto obtenidas son 4.26 % y 4.27 % para las celdas que son solo con la ETL, diferentes morfologías han sido implementadas en dispositivos fotovoltaicos realizados con perovskitas logrando obtener altas eficiencias, Y.Lv *et al.* [74] depositaron TiO<sub>2</sub> mesoporosa ultradelgada, únicamente 80 nm de espesor sobre la capa de TiO<sub>2</sub>-cp donde lograron obtener eficiencias alrededor del 19.6 %.

Tabla 4.22 Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita sin TiO<sub>2</sub>-np, realizadas con TiO<sub>2</sub>-cp sonicado y fuera de la cámara de guantes.

<b>A17</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	9.44	0.86	46.89	3.85
C2	8.47	0.86	39.78	2.90
C3	9.67	0.86	51.04	<b>4.26</b>
<b>A18</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	10.15	0.9	46.28	<b>4.27</b>
C2	9.12	0.85	41.17	3.22
C3	10.32	0.88	42.53	3.87

Para las celdas que se realizaron con TiO<sub>2</sub>-np horneadas a 450 °C por una hora, en las figuras (4.36 A y B) se puede apreciar que el FF se mejoró con la incorporación de las TiO<sub>2</sub>-np. Por otra parte, el V<sub>oc</sub> se vio un poco afectado ya que comparado con la tabla anterior 4.22 que no lleva las nanopartículas el V<sub>oc</sub> es un poco mayor lo mismo pasa al comparar la J<sub>sc</sub>.

Un cierto porcentaje de luz no es aprovechado en los dispositivos realizados ya que una pérdida de luz está en la caracterización de transmitancia y reflectancia de las películas de TiO<sub>2</sub>-np. Además, valores bajos de V<sub>oc</sub>, así como del FF son atribuidos a pérdidas de recombinación de las cargas como lo analizaron Laura M. Herz *et al.* [75].

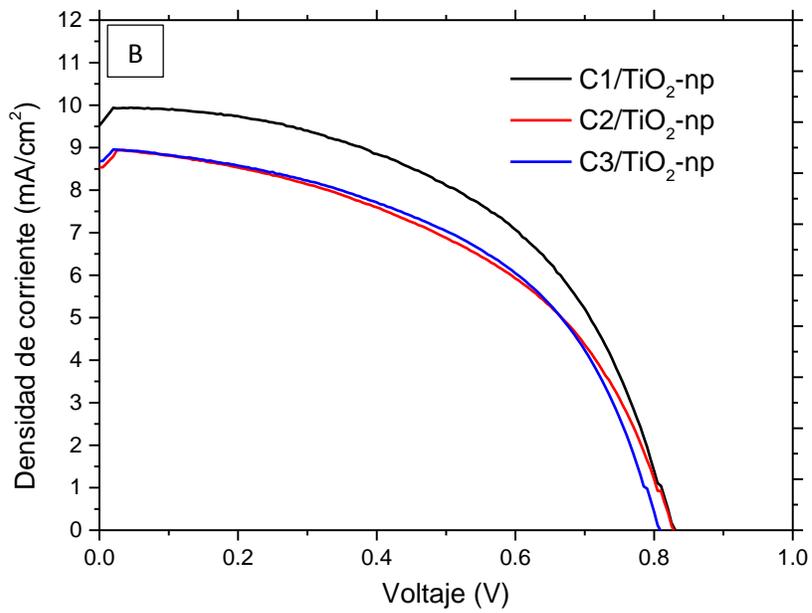
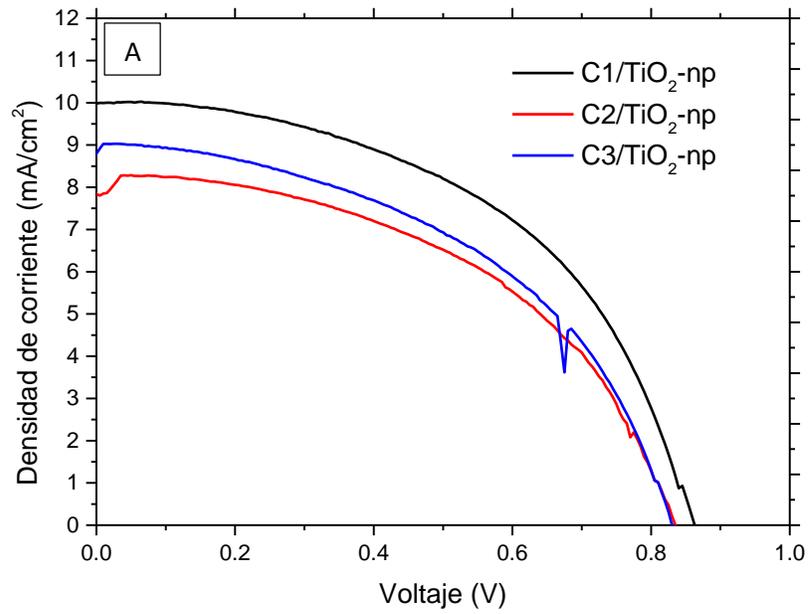


Fig. (4.36 A y B) Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita con TiO<sub>2</sub>-np horneadas a 450 °C por una hora.

Comparando eficiencias por contacto son muy parecidas esto debido a las pérdidas que se tienen en  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . En la tabla 4.23 se puede ver con más claridad lo antes mencionado.

Tabla 4.23 Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita con  $TiO_2$ -np, realizadas con  $TiO_2$ -cp sonicado y fuera de la cámara de guantes.

<b>A15</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
C1	9.76	0.86	51.56	<b>4.33</b>
C2	8.03	0.83	50.01	3.36
C3	8.82	0.83	48.54	3.56
<b>A16</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
C1	9.64	0.83	53.03	<b>4.25</b>
C2	8.73	0.82	49.25	3.56
C3	8.78	0.80	51.35	3.64

Las celdas elaboradas con  $TiO_2$ -cp sonicado fuera de la cámara de guantes y con  $TiO_2$ -np sin tratamiento térmico presentan variación en la  $J_{sc}$ , podría ser atribuido a que probablemente existen efectos de recombinación altos en la celda lo cual tiene que ver con la reducción de la  $J_{sc}$  [76].

En las figuras (4.37 A y B) se aprecia lo observado, también al no tener tratamiento térmico las nanopartículas debido a que ya son cristalinas hay un aumento en  $V_{oc}$ . La resistencia en serie se ve más afectada en estos dispositivos y efectos de recombinación podrían ser mayores, disminuyendo el factor de forma y en dos contactos la  $J_{sc}$ . La ETL tiene su principal función de evitar un corto circuito en la celda, si esta capa depositada por spin coating no logra sellar en su totalidad, ocasionaría obstrucción en la movilidad del

electrón, así como estados trampa, logrando obtener así bajos rendimientos en la eficiencia [77].

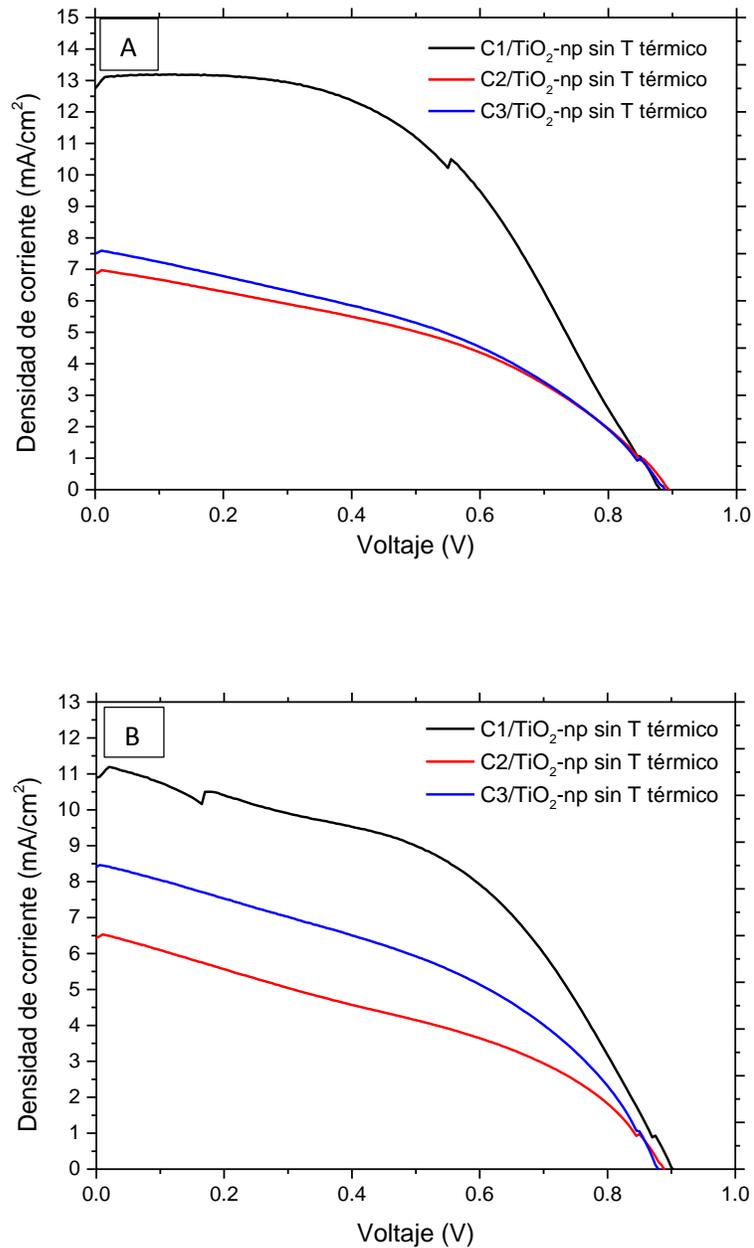


Fig. (4.37 A y B) Caracterización eléctrica curvas J-V de las celdas de perovskita con TiO<sub>2</sub>-np sin tratamiento térmico.

A continuación, en la tabla 4.24 se visualizan mejor los cálculos realizados en base a caracterización eléctrica de las celdas, las eficiencias por contacto más altas obtenidas en estos dispositivos realizados fuera de la cámara de guantes con TiO<sub>2</sub>-cp sonicado, y nanopartículas sin tratamiento térmico fueron 5.77 % y 4.75 %, en este tipo de celdas se logró un aumento en la eficiencia a pesar de que la perovskita no se realizó dentro de la cámara de guantes.

Tabla 4.24 Caracterización eléctrica celdas solares de perovskita con TiO<sub>2</sub>-np sin tratamiento térmico, realizadas con TiO<sub>2</sub>-cp sonicado y fuera de la cámara de guantes.

<b>A19</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	12.80	0.87	51.53	<b>5.77</b>
C2	6.83	0.89	42.97	2.61
C3	7.43	0.88	41.60	2.73
<b>A20</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
C1	10.95	0.89	48.31	<b>4.75</b>
C2	6.41	0.88	38.51	2.18
C3	8.30	0.87	42.38	3.08

## Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro

- Se logró obtener TiO<sub>2</sub>-np con calentamiento asistido por microondas, utilizando dos fuentes de titanio. Se observó que el band gap es muy cercano a lo reportado en la literatura, 3.28 eV a 3.30 eV. Cabe mencionar que fue sin tratamiento térmico.

- Difracción de rayos x muestra que se obtuvo la fase anatasa pura, ángulos y picos característicos para las síntesis analizadas son idénticos tanto para la fuente Butóxido de Titanio como para la fuente Isopropóxido de Titanio.
- Los tamaños de cristal obtenidos por medio de la ecuación de Scherrer muestran que para la fuente Butóxido de Titanio es más pequeño (7.37 a 10.55 nm), en comparación con la fuente Isopropóxido de Titanio (9.08 a 19.88 nm) lo que puede tener gran influencia en la determinación de un área superficial mayor, lo cual es importante en un dispositivo fotovoltaico para que pueda haber un mejor transporte de electrones aumentando la eficiencia de la celda.
- Las morfologías obtenidas por SEM presentan una distribución homogénea de las nanopartículas, con morfología de cuadrados distorsionados. No hay cambios significativos en las síntesis para los dos precursores, se comporta de la misma forma. Análisis de EDS muestran solo Ti y O y una pequeña cantidad de C presente que no altera a la fase de TiO<sub>2</sub>.

Para los análisis de las celdas solares se concluye que en base a las celdas realizadas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-np y utilizando dos capas compactas de ETL, la preparación de esta es la misma solo cambio el proceso de agitación utilizado, agitación magnética y sonicado que tiene influencia en diferente sellamiento, se logró apreciar lo siguiente:

- Los depósitos realizados de TiO<sub>2</sub>-np y que dan buenas propiedades ópticas sólo se lograron con nanopartículas dispersas en isopropanol a baja concentración, las cuales se utilizaron en dispositivos fotovoltaicos como ETL.

- El TiO<sub>2</sub>-cp sonificado y TiO<sub>2</sub>-np da mejor homogeneidad de celdas, las curvas J-V son muy parecidas y se mejora el FF.
- La J<sub>sc</sub> es mejor cuando se prepara dentro de la cámara de guantes la perovskita, también aumentó con TiO<sub>2</sub>-np sin tratamiento térmico fuera de la cámara de guantes, por contacto de celda.
- V<sub>oc</sub> se mejora con TiO<sub>2</sub>-cp sonificado y TiO<sub>2</sub>-np sin tratamiento térmico.
- La eficiencia máxima obtenida fue de 5.77 % por contacto en una celda desarrollada bajo las siguientes condiciones, utilizando TiO<sub>2</sub>-cp sonificado y TiO<sub>2</sub>-np sin tratamiento térmico, y depósito de perovskita fuera de la cámara de guantes con la HTM y sus respectivos contactos de Au realizados por evaporación térmica.

### **Trabajo a futuro**

Para lograr incrementar esta eficiencia están involucrados diferentes análisis que puede ayudar a incrementar las eficiencias, entre ellas está en trabajar con la implementación de un ácido, ya que la implementación de un ácido en síntesis de TiO<sub>2</sub>-np ayudaría a retardar el proceso de hidrólisis, generando partículas con mejor control en tamaño de partícula, morfología, tamaño de cristal, entre otros factores como buena conductividad de los electrones en la película, que son cruciales para incrementar la eficiencia en las celdas solares; existen reportes en los que a través de la formulación de una pasta con la agregación de otros precursores, aumentan el tamaño de poro y porosidad para una buena extracción de las cargas en la interface TiO<sub>2</sub>/perovskita obteniendo buenos resultados podría probarse este método. Diferentes solventes de dispersión también juegan un rol importante en el incremento de la eficiencia.

Las dispersiones a través de isopropanol son buenas, pero no lo suficiente claro esto también depende de que tan grande es la partícula, existe la posibilidad de modificar la fuente de Isopropóxido de Titanio y lograr tener una mejor dispersión que sea más estable incluso por horas, que favorecería a un mejor control en el depósito a través de equipo spin coater.

La implementación del precursor Diisopropóxido de Titanio (bis acetilacetinado) en la solución con  $\text{TiO}_2\text{-np}$  favorecería a una buena adherencia de la película, así mismo, creando una mejor unión de las nanopartículas, incluso puede realizarse un pequeño tratamiento térmico a baja temperatura, con lo observado anteriormente hay pérdidas de  $V_{oc}$  a altas temperaturas para la capa de  $\text{TiO}_2\text{-np}$ .

También, una técnica de caracterización que complementa a la microscopía electrónica de barrido (SEM) para el análisis de morfología superficial de la muestra, podría ser implementada la técnica Microscopía electrónica de transmisión (TEM), la ventaja de esta técnica es que podría reducirse el daño por radiación en la muestra debido a que a diferencia del SEM el haz que se produce no es estacionario, sino que se produce haciendo un barrido sobre la muestra.

Un complemento más que es necesario realizar para la caracterización de espesores y rugosidad en películas de  $\text{TiO}_2$  podría implementarse la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), debido a que a través de esta técnica se puede visualizar de mejor forma la rugosidad de distribución de las nanopartículas, que tan homogénea es esta distribución de morfología superficial, obteniendo datos gráficos en 3D, también se puede medir tamaño y límites de grano, en este caso esta técnica es indispensable para tener la mayor homogeneidad de película, además, de corroborar con mayor certeza el espesor óptimo ya como aplicación en celdas solares.

## Referencias

- [1] <https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/titanium-dioxide> (fecha de consulta (8/10/2018))
- [2] Claudia Carlucci *et al.* Cryst Eng Comm, 2014, 16, 1817
- [3] Bart Roose *et al.* Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 8326—8349
- [4] K. Vijayalakshmi • S. David Jereil, J Mater Sci: Mater Electron (2014) 25:5089–5094
- [5] S. Alwin *et al.* / Materials Chemistry and Physics 196 (2017) 37-44
- [6] Jinghua Guo *et al.* Chem. Rev. 2014, 114, 9662–9707
- [7] J.N. Hart *et al.* / Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 135–143
- [8] M.-C. Wu *et al.* /Solar Energy Materials & Solar Cells 157 (2016) 447–453
- [9] <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/4012/Tesis%20Final%20Completa.pdf?sequence=1> consultado ultima vez (07/08/2018)
- [10] <http://www.grupoalava.com/ingenieros/productos/atmosferainerte/equipamiento-para-recubrimientos-funcionales/spin-coating/> consultado ultima vez (26/0618)
- [11] M.I. Asghar *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 77 (2017) 131–146
- [12] Toru Yano, Minoru Hanaya *et al.* Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, Chem. Commun., 2015, 51, 15894
- [13] M.I. Asghar *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 77 (2017) 131–146

- [14] M. HÖSEL, D. ANGMO and F.C. KREBS, Organic solar cells (OSCs), (1 eds.), Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto) electronic Devices, 2013, Pages 473-507.
- [15] Qichun Zhang *et al.* J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 1275-1302
- [16] Seok *et al.* Acc. Chem. Res. 2016, 49, 562–572
- [17] Yang, Yang; You, Jingbi. Nature; London Tomo 544, N. ° 7649, (Apr 13, 2017): 155-156.
- [18] Wan-Jian Yin *et al.* J. Phys.Chem. Lett. 2018, 9, 6948 – 6954
- [19] Viswanathan Alagan *et al.* Superlattices and Microstructures 97 (2016) 155-166
- [20] Anja-Verena Mudring *et al.* Nanoscale, 2013, 5, 8045–8055 | 8045
- [21] Qi huang Gong *et al.* Nanoscale, 2016, 8, 6209–6221 | 6209
- [22] Jihuai Wu *et al.* Energy Technol. 2018, 6, 677 – 682
- [23] Henry J. Snaith *et al.* Energy Environ. Sci., 2014, 7, 1142–1147
- [24] Dinfa Luka Domtau *et al.* Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering Volume 2016, Article ID 7515802, 7 pages
- [25] Falk, G.S., Borlaf, M., López-Muñoz, M.J. *et al.* J Nanopart Res (2018) 20: 23. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4140-7>
- [26] ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY 2019, VOL. 40, NO. 2, 144–153  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1380715>
- [27] K. Esquivel *et al.* /Applied Catalysis B: Environmental 140–141 (2013) 213–224
- [28] <http://revistas.unam.mx/index.php/nano/article/viewFile/45167/407>  
17 consultado ultima vez (26/06/2018)
- [29] O. Carp *et al.* / Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177

- [30] <http://biblioteca.cio.mx/tesis/15611.pdf> consultado ultima vez (26/06/2018).
- [31] <http://www.ub.edu/talq/es/node/247> consultado ultima vez (26/06 2018)
- [32] Begoña Bazán *et al.* Macla no. 16 junio 12 revista de la sociedad española de mineralogía 2011. Consultado ultima vez (26/06/18)
- [33] Jesús Prado-Gonjal, Emilio Morán An. Quím.2011,107 (2), 129–136 consultado ultima vez (26/06/2018).
- [34] <http://www.grupoalava.com/ingenieros/productos/atmosfera-inerte/equipamiento-para-recubrimientos-funcionales/spin-coating/> fecha de consulta (26/06/2018)
- [35] <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-nanoparticles> fecha de consulta (26/06/2018)
- [36] Soto-Borbón y col./Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 13, No. 1 (2014) 227-236
- [37] M. Graétzel *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics 11 (2000) 355-362
- [38] A. Arunachalam *et al.* J Sol-Gel Sci Technol (2016) 77:119–135
- [39] Lalchand A Patil *et al.* Bull. Mater. Sci., Vol. 36, No. 7, December 2013, pp. 1153–1160.
- [40] B. J. Lokhande<sup>1</sup>, B. Y. Fugare<sup>1</sup> J Mater Sci: Mater Electrón (2017) 28:16847–16854
- [41] García Cerrillo José EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> OBTENIDAS VÍA MICROONDAS, MORELIA, MICHOACÁN, NOVIEMBRE DEL 2013
- [42] Mohadesi, A. & Ranjbar, M. J Mater Sci: Mater Electron (2016) 27: 862. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3827-0>

- [43] Pardon Nyamukamba, Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review, Titanium Dioxide Dongfang Yang, Intech (2018).
- [44] C. Martínez-Alonso, *et al.* Purity and crystallinity of microwave synthesized antimony sulfide microrods, *Materials Chemistry and Physics* (2016).
- [45] K. M. Garadkar *et al.* *J Mater Sci: Mater Electron* (2011) 22:821–824
- [46] L. Li *et al.* / *Applied Surface Science* 257 (2011) 8006–8012
- [47] S.K.S. Patel *et al.* / *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 655–660
- [48] Medhat Ibrahim *et al.* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136 (2015) 504–509
- [49] Zuoli He *et al.* / *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 133–139
- [50] M. A. Najeeb *et al.* *J Nanopart Res* (2017) 19: 199
- [51] J. Payormhorm *et al.* / *Materials Research Bulletin* 95 (2017) 546–555
- [52] J. Archana *et al.* / *Journal of Power Sources* 242 (2013) 803-810
- [53] Zuoli He and Wenxiu Que *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 16768-16773
- [54] Jing Li and Nanfeng Zheng *et al.* Cite this: *RSC Adv.*,2016,6, 24596
- [55] M.I. Khan *et al.* / *Results in Physics* 7 (2017) 1437–1439
- [56] Dieter K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Third Edition, Arizona State University Tempe, AZ, 2006, pp. 587.
- [57] M. Alijani, B. K. Kaleji *Opt Quant Electron* (2017) 49:34
- [58] F. U. Khan *et al.* *J. Sci. Res.* 8 (3), 267-272 (2016)
- [59] W. Promnopas *et al.* / *Surface & Coatings Technology* 306 (2016) 69–74
- [60] Mohd Said, *et al.* Effects of annealing temperature on structural, morphology and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin film. (2016). 11. 4924-4928.
- [61] Yaser M. Abdulraheem, *et al.* “The Effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of Titanium Dioxide Films Deposited by Electron Beam

Assisted PVD,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, Article ID 574738, 10 pages, 2013.

**[62]** Wen-Fan Chen *et al.* *J Mater Sci* (2016) 51:2465–2480

**[63]** A. Hosseini *et al.* / *Energy Procedia* 60 (2014) 191 – 198

**[64]** [https://www.newport.com/medias/sys\\_master/software/software/h53/h4f/9128583168030/M91150V.pdf](https://www.newport.com/medias/sys_master/software/software/h53/h4f/9128583168030/M91150V.pdf), consultado ultima vez (01/01/2019)

**[65]** Yan Liu, *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 16202–16214

**[66]** <https://www.newport.com/p/6271> consultado ultima vez (02/01/2019)

**[67]** <https://www.newport.com/p/91150V#> consultado ultima vez (03/01/2019)

**[68]** <https://www.newport.com/f/oriel-i-v-test-station> consultado ultima vez (05/01/2019)

**[69]** Hongwei Han *et al.* *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9103

**[70]** Zhen-Long Zhang *et al.* *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 19476–19482

**[71]** Qiuming Yu *et al.* *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 3796--3806

**[72]** Zong-Xiang Xu *et al.* *RSC Adv.*, 2017, 7, 53604

**[73]** Juan Bisquert and David Cahen *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6022–6039

**[74]** Y. Lv *et al.* / *Journal of Energy Chemistry* 0 0 0 (2018) 1–6

**[75]** Laura M. Herz *et al.* *Adv. Mater.* 2014, 26, 1584–1589

**[76]** [http://paginas.fisica.uson.mx/horacio.munguia/aula\\_virtual/Cursos/Electrónica/Documentos/Celdas\\_Solares1.pdf](http://paginas.fisica.uson.mx/horacio.munguia/aula_virtual/Cursos/Electrónica/Documentos/Celdas_Solares1.pdf) consultado ultima vez (30/07/2018)

**[77]** Guojia Fang *et al.* *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 3970–3990



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

Cuernavaca, Morelos, a 14 de noviembre de 2018.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN  
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio asistida por microondas para su aplicación en celdas solares" que presenta el alumno **ARMANDO CONTRERAS QUEZADA**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. DARWIN MAYORGA CRUZ	Aprobada	
Dr. J. JESÚS CASTRELLÓN URIBE	Aprobada.	
DRA. HAILIN ZHAO HU	Aprobada	
DRA. CLAUDIA MARTÍNEZ ALONSO	Aprobada	
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RJRDRSU/nmc

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209  
Tel. (777) 329 79 00, ext. 6209 / raquel.sotelo@uaem.mx



Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023