



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

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

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

**“ESTRUCTURAS MESOPOROSAS DE  $TiO_2$  Y SU  
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE TERCERA  
GENERACIÓN”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN  
TERMINAL EN: TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**ARACELI HERNÁNDEZ GRANADOS**

**DIRECTORAS: Dra. E. Carmina Menchaca Campos y la Dra. Hailin Zhao Hu**

**SINODALES: Dr. Diego Seuret Jiménez, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dra.  
Ana Karina Cuentas Gallegos y Dra. María Elena Nicho Díaz.**

**CUERNAVACA, MORELOS**

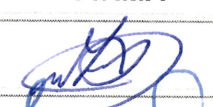





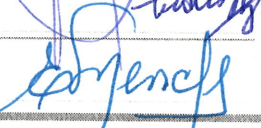
**DICIEMBRE 2018**

Cuernavaca, Morelos, a 03 de septiembre 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 “ESTRUCTURAS MESOPOROSAS DE TIO<sub>2</sub> Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE TERCERA GENERACIÓN” que presenta la alumna **ARACELI HERNÁNDEZ GRANADOS**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

| NOMBRE                              | DICTAMEN  | FIRMA   |
|-------------------------------------|-----------|---|
| DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ | Aprobado  |   |
| DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ            | Aprobado  |   |
| DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ         | Aprobado  |  |
| DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS    | Aprobado. |  |
| DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN        | Aprobado  |  |
| DRA. HAILIN ZHAO HU                 | Aprobado  |  |
| DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS   | 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.**

# Resumen

---

En este trabajo de tesis se prepararon películas mesoporosas de dióxido de titanio mesoporoso ( $\text{TiO}_2\text{-mp}$ ) preparadas por el método de sol-gel, utilizando diferentes porcentajes del polímero polivinilpirrolidona (PVP), el cual funciona como inductor de porosidad en el material y depositadas por la técnica de spin-coating. Se hicieron tratamientos térmicos de 120 a 600 °C por 1 y 3 horas. A temperaturas mayores de 500 °C y con la ayuda de la técnica de difracción de rayos x (DRX) se confirmó que se presentan picos definidos de la fase Anatasa con estructura tetragonal, con tamaños de cristal de 19.5-21 nm. Los análisis de morfología de superficie arrojaron que el rango de tamaño de poros osciló entre 15-30 nm. Se estimó la porosidad volumétrica por primera vez usando la teoría de promedio volumétrico con la ayuda de análisis de índice de refracción. Se estimó que la porosidad de las películas varía entre 40.3-43.6% cuando las revoluciones por minuto (rpm) del spin-coating variaron de 1000-2500. Estas películas  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  se utilizaron como capas soporte y transportadores de electrones para dos tipos de celdas:

1) celdas sensibilizadas de puntos cuánticos. Para este tipo de celdas se prepararon heterouniones de seleniuro sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ) en estado sólido como material absorbedor con capas sensibilizadoras de sulfuro de cadmio (CdS) depositadas sobre el  $\text{TiO}_2\text{-mp}$ . El CdS se depositó por la técnica *successive ionic layer adsorption and reaction* (SILAR) y el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  por la técnica de baño químico (CBD). Se observó que el aumento de capas sensibilizadoras de CdS mejoran el desempeño fotovoltaico, debido a la reducción de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y al promover una mejor nucleación del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  durante el baño químico. El mejor resultado fotovoltaico se obtuvo con una celda fabricada a 30 ciclos de CdS (CdS-30). Esta produjo un voltaje de 434 mV, una densidad de corriente de 9.73 mA/cm<sup>2</sup> y una eficiencia de 1.69%.

2) celdas de perovskita. Se fabricaron diferentes combinaciones de celdas, variando el material transportador de huecos (HTL, *hole transport layer*, por sus siglas en inglés), para lo cual se usaron el Poli (3-hexiltiofeno-2,-5-diil) (P3HT) y el spiro-MeOTAD y el porcentaje de PVP incorporado. Para las celdas con P3HT se utilizaron películas mesoporosas al 20% de PVP variando las rpm's en el proceso de spin-coating. Con esto se correlacionó, el espesor y la porosidad volumétrica (se reportará el método de porosidad volumétrica) con la eficiencia final del dispositivo. Se encontró que las celdas preparadas a 1500 y 2000 rpm, tuvieron un espesor de 203, 168 nm y una eficiencia de 1.24 y 2.14% respectivamente. La mejor celda con esta configuración se obtuvo a 1000 rpm (308 nm de espesor y 41.6 % de porosidad), la cual presentó una densidad de corriente de 17.15 mA/cm<sup>2</sup>, generando un 6.29% de eficiencia. Al cambiar el HTL por spiro-MeOTAD, así como aumentar la porosidad del material se obtuvo el mejor dispositivo con 0.96 V, densidad de corriente de 24.08 mA/cm<sup>2</sup>, un factor de llenado de 49.22 y una eficiencia del 11.37%.

# Abstract

---

In this thesis's work mesoporous titanium dioxide films ( $\text{TiO}_2\text{-mp}$ ) were prepared with sol-gel method, using different percentages of the polymer polyvinylpyrrolidone (PVP), which works as a inducer of the porosity, and they were deposited by the spin-coating technique. It was done several thermal treatments at 120 to 600 °C for 1 and 3 hours. At temperatures of 500 °C it was confirmed the well-defined peaks of anatase with a tetragonal structure with crystal size of 19.5-21 nm with the x-ray diffraction (XRD). The top view morphology analysis of the films showed a range of porous sized between 15-30 nm. It was estimated for the first time the volumetric porosity of the material, using the volume porosity average by using the refractive index. The porosity estimated showed a result of 40.3% and 43-6%, the revolutions per minute (rpm) varied from 1000-2500. These films of  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  were used as a scaffold and electro transport layers for two types of solar cells:

1) sensitized solar cells with quantum dots. For this type of solar cells, heterojunctions of antimony sulfide-selenide ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ) were prepared in solid solution as the absorbing material and cadmium sulfide (CdS) as a sensitized layer deposited by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique and the ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ) with chemical bath deposition. It was shown by increasing the number of CdS layers the photovoltaic performance was improved by the reduction of the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and promoting a better nucleation with the ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ) at the chemical bath. The best photovoltaic performance was obtained with a solar cell with 30 cycles of CdS (CdS-30), a voltage of 434 mV, current density of 9.73 mA/cm<sup>2</sup> and an efficiency of 1.69%.

2) Perovskite solar cells. Several solar cells were fabricated varying the hole transport material, for that reason it was used the Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) and the spiro-MeOTAD and a variation of the percentage of the PVP was used. For the solar cells with P3HT it was used a 20% of PVP and the variation of the rpm at the spin-coating process. With this was possible to correlate the thickness, the volume porosity (it will be reported) and the efficiency of the device. For solar cells prepared at 1500 and 2000 rpm, were obtained a 203 and 168 of thicknesses and efficiencies of 1.24% and 2.14% respectively. The best solar cell performance was at 1000 rpm and it showed a 308 nm of thickness as well a 41.6% of porosity. This one showed a current density of 17.15 mA/cm<sup>2</sup>, generating a 6.29% of efficiency. By changing the HTL for the spiro-MeOTAD, as well increasing the porosity of the material it was possible to obtained a device with a current density of 24.08%, a fill factor of 49.22 and an efficiency of 11.37%.



# Agradecimientos

---

Agradezco profundamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por las becas otorgadas durante estos cuatro años de estudios de doctorado, las cuales menciono a continuación: Beca nacional de posgrado, FOBESII 2014 becarios CONACyT nacional y beca mixta 2015 marzo-2016 movilidad en el extranjero.

Agradezco la ayuda de los proyectos PAPIIT-UNAM (IN106416), CONACyT SENER-CeMIE-Sol (2013-02, no.27), CONACyT-SENER sustentabilidad No.245754 y CONACyT-SENER CeMIE SOLAR P27 por el apoyo financiero para congresos de difusión científica.

Agradezco al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) por haberme brindado la oportunidad de realizar mi trabajo de investigación y todas las facilidades otorgadas. Al Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Temixco, Morelos y al *Engineering Research Center* (ERC) de *Arizona State University* (ASU), Tempe, Arizona (USA) por todo el apoyo que recibí en estos centros de investigación, siempre estaré infinitamente agradecida.

A la Dra. E. Carmina Menchaca Campos del CIICAP-UAEM, por ser mi **directora interna** de tesis, su apoyo, el tiempo brindado, sus consejos, paciencia, cariño y amistad durante mi proyecto de doctorado.

A la Dra. Hailin Zhao Hu del Instituto de Energías Renovables-UNAM, por ser mi **directora externa** de tesis, por su amistad, apoyo y cariño durante la duración de este proyecto de doctorado. Le agradezco por guiar mi proyecto y por escucharme siempre.

Agradezco al Dr. José Escorcía por su invaluable amistad y cariño. Por su gran ayuda académica brindada en todo momento y por su apoyo incondicional.

Al Dr. Meng Tao por su aceptación, apoyo y aprendizaje en ASU durante mi año de estancia de investigación.

Agradezco profundamente a mi comité tutorial conformado por: Dra. Ma. Elena Nicho Díaz, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, Dr. Diego Seuret Jiménez y al Dr. Gonzalo González por ayudarme con sus invaluable aportaciones durante estos 4 años de estudio y en la revisión de mi tesis doctoral.

Agradezco al Dr. Rodolfo Cruz Silva por seguir guiándome en el ámbito académico, por su amistad, enseñanzas y apoyo.

Al Dr. Horacio Martínez por su apoyo invaluable durante toda mi formación académica desde Ingeniería y hasta la fecha.

Al Dr. P. K. Nair del IER-UNAM, por el apoyo, enseñanzas y por permitirme el uso de equipos de los laboratorios de fotovoltaicos 1,2 y planta piloto.

Agradezco el apoyo técnico y amistad otorgada durante mi estancia en el IER-UNAM durante la parte experimental a: M.C. Ma. Luisa Ramón García, al Ing. Oscar Gómez-Daza, Ing. Rogelio Morán Elvira y especialmente al M.C. José Campos por todos sus consejos y cariño.

A todos mis compañeros del CIICAp por su amistad y apoyo en todo momento: DICA Olga Concha, DICA José Luis Gutiérrez, MICA Alondra Hermoso, Dra. Victoria Bustos, MICA Ibeth Rivera y MICA Raymundo Leppé. Y mi especial agradecimiento a Nelly Rayón por ayudarme tanto en el proceso de este doctorado, por su ayuda y por su amistad.

A mis amigos y compañeros de IER: Brenda Ayala, Verushka G. Dickinson, Yanet Vargas, Yarimeth Alarcón, Germán Alvarado, Fisikito, Karina Zagal, Eliot Olivos,

Evelyn Díaz, Alejandro Baray, Irving Cruz, Dulce Kristal, David Leal, Paola Moreno, José Cerrillo, Armando Contreras, Jaime Islas, Claudia Martínez, Mateus Torres, Jesús Capistrán, Carlos Rodríguez, Omar Castelo y Asiel N. Corpus.

A mis compañeros del ERC-ASU: Wen shi, Woo Shin y Lewis Ricci, por su amistad y apoyo.

A mis amigos que estuvieron conmigo en este proceso: Wenceslao, Dulce, Faly, Paulina, Griss, Citlali, Brayan, Deepthi, Sai, Mónica y Zandra. A mis primas: Ana G, Joselyne C. y Karla C.

A mi amigo y gran amor **G.K.B.V.**

Finalmente agradezco a mi familia por su ayuda en todo mi proceso de formación, especialmente a mis tíos y mis primos que tanto me quieren y quiero, a mi querido tío Ramón Maldonado, a Amparito<sup>+</sup> por sus oraciones, a mis segundas mamás: Delia & Lilí.

## Dedicatoria

---

*A Dios, por estar en mi vida y guiarme en todos mis  
pasos.*

*A mis queridos padres que son mi gran inspiración y  
mi gran amor: Sergio y Teresa.*

*A mi adorado e inigualable hermano por todo su amor,  
apoyo, consejos y cariño durante toda mi vida: Rafa*

*Para G.K.B.V. por hacerme tan feliz.*

*Con mucho pero mucho amor...*

*Chely*

---

# Índice

---

|   |             |
|---|-------------|
| <i>Resumen</i> .....  | <i>i</i>    |
| <i>Abstract</i> .....   | <i>ii</i>   |
| <i>Agradecimientos</i> .....                                    | <i>iii</i>  |
| <i>Dedicatoria</i> .....  | <i>vi</i>   |
| <i>Lista de tablas</i> .....                                    | <i>xi</i>   |
| <i>Lista de figuras</i> .....                                   | <i>xiii</i> |
| <br>  |             |
| <b>Capítulo 1: Introducción</b> .....                           | <b>1</b>    |
| 1.1 Perspectivas globales de energía.....                       | 1           |
| 1.1.2 Energía en México: Pasado y presente... ..                | 5           |
| 1.2 Energías renovables .....                                   | 6           |
| 1.2.1 Ubicación geográfica .....                                | 7           |
| 1.2.2 Energía renovable: Solar.....                             | 8           |
| 1.2.3 Solar fotovoltaica .....                                  | 9           |
| 1.2.3.1 Antecedentes de energía solar fotovoltaica .....        | 10          |
| 1.2.3.2 Energía renovable solar en el mundo y en México .....   | 11          |
| 1.3 Mercado de silicio contra otras tecnologías emergentes..... | 13          |
| 1.4 Planteamiento del problema.....                             | 14          |
| 1.5 Hipótesis.....  | 16          |
| 1.6 Justificación.....  | 17          |
| 1.7 Objetivos .....   | 17          |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.7.1 General.....  | 17        |
| 1.7.2 Específicos .....   | 17        |
| 1.8 Organización de la tesis .....                                    | 18        |
| <b>Capítulo 2: Fundamentación teórica.....</b>                        | <b>19</b> |
| 2.1 Características de la luz solar .....                             | 19        |
| 2.1.1 Radiación electromagnética .....                                | 19        |
| 2.1.2 Energía del fotón .....   | 21        |
| 2.1.3 Cuerpo negro.....   | 22        |
| 2.1.4 Radiación electromagnética solar.....                           | 24        |
| 2.2 Principios básicos de semiconductores.....                        | 27        |
| 2.2.1 Teoría de bandas .....  | 28        |
| 2.2.2 Unión p-n.....  | 29        |
| 2.3 Celda solar .....   | 31        |
| 2.3.1 Parámetros de medición de las celdas solares .....              | 32        |
| 2.4 Generaciones de celdas solares: Tercera generación .....          | 36        |
| 2.5 Dióxido de titanio.....   | 41        |
| 2.6 Técnica de síntesis y depósito del TiO <sub>2</sub> -mp .....     | 45        |
| 2.6.1 Sol gel .....   | 45        |
| 2.6.2 Spin-coating .....  | 48        |
| 2.7 Celdas sensibilizadas con puntos cuánticos en estado sólido ..... | 50        |
| 2.8 Celdas de perovskita.....   | 51        |



|   |           |
|---|-----------|
| <b>Capítulo 3: Metodología</b> .....  | <b>54</b> |
| 3.1 Dióxido de titanio mesoporoso (TiO <sub>2</sub> -mp).....   | 54        |
| 3.2 Celdas solares de Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> basadas en TiO <sub>2</sub> -mesoporoso..... | 58        |
| 3.2.1 Sustratos de vidrio conductor .....   | 58        |
| 3.2.2 Dióxido de titanio capa compacta (TiO <sub>2</sub> -cc) .....   | 59        |
| 3.2.3 Sulfuro de cadmio por método SILAR .....  | 60        |
| 3.2.4 Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> por baño químico .....                                       | 62        |
| 3.2.5 Contactos de carbón y plata .....   | 65        |
| 3.3 Celdas solares de perovskita basadas en TiO <sub>2</sub> mesoporoso .....   | 65        |
| 3.3.1 Vidrio conductor grabado .....  | 66        |
| 3.3.2 Perovskita.....   | 68        |
| 3.3.3 Poli (3-hexiltiofeno-2,-5-diil) (P3HT) .....  | 69        |
| 3.3.4 Spiro-MeOTAD .....  | 70        |
| 3.3.5 Contactos de oro .....  | 71        |
| 3.4 Técnicas de caracterización .....   | 72        |
| 3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....   | 72        |
| 3.4.2 Difracción de rayos X (DRX).....  | 73        |
| 3.4.2.1 Ley de Vegard .....   | 74        |
| 3.4.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). 74  |           |
| 3.4.4 Transmitancia (T), reflectancia (R), absorbancia (A) y coeficiente de absorción óptica (α) .....                              | 75        |
| 3.4.5 Perfilometría .....   | 75        |
| 3.4.6 Elipsometría.....   | 76        |
| 3.4.7 Medición de corriente-voltaje (I-V).....  | 77        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.4.8 Eficiencia cuántica externa (EQE) .....   | 78         |
| <b>Capítulo 4: Resultados y discusión .....</b>   | <b>79</b>  |
| 4.1 Dióxido de titanio mesoporoso (TiO <sub>2</sub> -mp).....   | 79         |
| 4.1.1. TiO <sub>2</sub> -mp (PVP inicial).....  | 79         |
| 4.1.2 TiO <sub>2</sub> -mp (PVP del 25-50%).....  | 95         |
| 4.2 Celdas solares de Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> basadas en TiO <sub>2</sub> mesoporoso ..... | 104        |
| 4.2.1 Introducción .....  | 104        |
| 4.2.2 Serie 1 .....   | 105        |
| 4.2.3 Serie 2 .....   | 113        |
| 4.2.4 Serie 3 .....   | 120        |
| 4.3 Celdas solares híbridas de perovskita.....  | 136        |
| 4.3.1 Celdas con TiO <sub>2</sub> -mp (PVP inicial).....  | 136        |
| 4.3.2 Celdas con TiO <sub>2</sub> -mp (PVP del 25-50%).....   | 141        |
| 4.3.3 Optimización de Celdas con TiO <sub>2</sub> -mp (PVP 20-25%).....   | 143        |
| <b>Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones.....</b>  | <b>150</b> |
| 5.1 Dióxido de titanio mesoporoso.....  | 150        |
| 5.2 Celda de Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> sensibilizada con CdS.....                            | 151        |
| 5.3 Celda de perovskita .....   | 152        |
| 5.4 Recomendaciones .....   | 153        |
| <b>Referencias .....</b>  | <b>154</b> |
| <b>Anexo: Productos de tesis obtenidos y/o estancias académicas realizadas .....</b>  | <b>170</b> |

---

# Índice de tablas

---

**Tabla 1:** Mejores eficiencias de diferentes tipos de celdas.

**Tabla 2:** Propiedades físicas y estructurales de TiO<sub>2</sub> (anatasa y rutilo).

**Tabla 3:** Cantidades utilizadas del surfactante PVP en las diferentes síntesis de soluciones precursoras de TiO<sub>2</sub>-mp.

**Tabla 4:** Promedio de espesores obtenidos del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio y silicio. El espesor del TiO<sub>2</sub>-mp sobre el silicio es de alrededor de 30 a 60 nm más pequeño, debido a la superficie del sustrato. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

**Tabla 5:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 25% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

**Tabla 6:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 30% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

**Tabla 7:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 40% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

**Tabla 8:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 50% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

**Tabla 9:** Parámetros fotovoltaicos de las celdas de obtenidas de la serie 3, con configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3 horas)/CdS-SILAR(5,10,15,20,25 y 30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag. Bajo iluminación AM1.5 G.

**Tabla 10:** Promedio de parámetros fotovoltaicos de ocho celdas de perovskita, en función de la velocidad del *spin-coater* de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp. \*Ejemplo de celda con spiro-MeOTAD como conductor de huecos, en lugar del P3HT.

**Tabla 11:** Promedio de espesores obtenidos del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio y silicio. El espesor del TiO<sub>2</sub>-mp sobre el silicio es de alrededor de 30 a 60 nm más pequeño, debido a la mojabilidad del sustrato.

**Tabla 12:** Promedio de parámetros fotovoltaicos de seis celdas de perovskita, en función del porcentaje de PVP en la solución de TiO<sub>2</sub>-mp. FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (PVP<sub>25-50%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm.

**Tabla 13:** Tabla de parámetros fotovoltaicos de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>25%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm. Usando 0.5 mL de solución precursora del TiO<sub>2</sub>-mp (PVP 25%).

**Tabla 14:** Tabla de parámetros fotovoltaicos de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>25%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm. Usando 1 mL de solución precursora del TiO<sub>2</sub>-mp (PVP 25%).

**Tabla 14:** Tabla de parámetros fotovoltaicos de celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (PVP<sub>20%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm.

---

# Índice de figuras

---

**Figura 1:** Demanda esperada de consumo de energía hasta el año 2100. Las etiquetas de WRE son las concentraciones máximas permitidas de fuentes de energía fósiles de CO<sub>2</sub> atmosférico en partes por millón (ppm).

**Figura 2:** Anomalía de temperatura global en Celsius (°) de 1880 al 2020.

**Figura 3:** Mapa mundial de la radiación solar

**Figura 4:** Los 10 países con mayor producción fotovoltaica durante los años 2013 y 2014.

**Figura 5:** Radiación solar horizontal global.

**Figura 6:** Longitudes de onda para radiación electrocromática.

**Figura 7:** Irradiancia espectral del cuerpo negro a 6000 K y a dos diferentes masas de aire (AM 0 y AM 1.5).

**Figura 8:** Relaciones entre el sol y la tierra.

**Figura 9:** Diagrama de las bandas de energía para materiales tipo: a) aislante, b) conductor y c) semiconductor.

**Figura 10:** Esquema de la unión p-n.

**Figura 11:** Parámetros fotovoltaicos de una celda solar.

**Figura 12:** a) Circuito equivalente de la celda solar, Influencia del b) incremento de la  $R_s$  y decremento de la  $R_p$  en una curva J-V de una celda solar.

**Figura 13:** Mejores eficiencias en celdas solares a lo largo de los años.

**Figura 14:** Clasificación de celdas híbridas.

**Figura 15:** Eficiencias de las celdas de perovskita a lo largo de los años.

**Figura 16:** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.

**Figura 17:** Ejemplos de celdas solares con capas de  $\text{TiO}_2$ : a) DSSC, b) híbrida, c) puntos cuánticos y d) perovskita.

**Figura 18:** Fórmula de la polivinilpirrolidona (PVP).

**Figura 19:** Etapas del proceso de spin-coating.

**Figura 20:** Esquema de un perovskita ideal: a) posición de los átomos y b) formación del octaedro  $\text{BX}_6$ .

**Figura 21:** Diagrama de síntesis de la solución precursora de  $\text{TiO}_2$ -mp.

**Figura 22:** Soluciones precursoras de  $\text{TiO}_2$ -mp a diferentes concentraciones de PVP: a) PVP inicial, b) 25%, c) 30%, d) 40% y e) 50%.

**Figura 23:** Rampa de tratamiento térmico de las películas de  $\text{TiO}_2$ -mp.

**Figura 24:** Rampa de tratamiento térmico de las películas de  $\text{TiO}_2$ -cc.

**Figura 25:** Diagrama de un ciclo de depósito del sulfuro de cadmio por la técnica SILAR.

**Figura 26:** Diagrama del depósito del seleniuro sulfuro de antimonio por la técnica de baño químico.

**Figura 27:** Contactos de carbón y plata en celdas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ : a) contactos de carbón, b) contactos de plata y c) fotografía de la celda obtenida.

**Figura 28:** Proceso de grabado de vidrios conductores FTO: a) FTO de 2.5 cm X 2.5 cm, b) cinta adhesiva transparente indicada con línea roja punteada de medidas de 2 cm de ancho por 2.5 cm de largo y la representación de la pasta de



Zn/HCl sobre el área expuesta (sin cinta adhesiva) de 0.5 cm de ancho por 2.5 cm de largo y c) FTOg mostrando la capa conductora removida.

**Figura 29:** Proceso del depósito de perovskita por spin-coating sobre las capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>.

**Figura 30:** Configuración general de la celda híbrida de perovskita: i) FTO, ii) TiO<sub>2</sub>-cc, iii) TiO<sub>2</sub>-mp, iv) perovskita, v) material transportador de huecos (HTM), a) Spiro-MeOTAD y b) P3HT, vi) contactos de oro. Las capas i-v se depositaron por la técnica de spin-coating y la vi por evaporación térmica.

**Figura 31:** Fabricación del dispositivo final: a) TiO<sub>2</sub> capa compacta, b) TiO<sub>2</sub> mesoporoso, c) perovskita de dos pasos, d) hole transport layer/material, P3HT ó Spiro-MeOTAD y e) contactos de oro.

**Figura 32:** Películas de TiO<sub>2</sub>-mp obtenidas a 1000 rpm por spin-coating, con tratamiento térmico a temperaturas de 300 a 600 °C por 1 y 3 horas depositadas sobre vidrio Corning: a) transmitancia y b) reflectancia.

**Figura 33:** Absorbancia de películas de TiO<sub>2</sub>-mp obtenidas por spin-coating a 1000 rpm, con tratamiento térmico a temperaturas de 300 a 600 °C por 1 y 3 horas depositadas sobre vidrio Corning: a) espectro a con longitud de onda de 300-1000 nm y b) espectro a con longitud de onda de 300-400 nm.

**Figura 34:** Espectro termogravimétrico (TGA) de la Polivinilpirrolidona (PVP).

**Figura 35:** Espectros de FTIR de: a) polvo del PVP utilizado. Películas de TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio con tratamientos térmicos por un periodo de 1 hora a temperaturas de: b) 120 °C, c) 300 °C, d) 400 °C y e) 500 °C.

**Figura 36:** índice de refracción de películas de TiO<sub>2</sub>-mp depositadas sobre silicio a diferentes revoluciones por minuto, con tratamiento térmico de 550 °C por 3 horas.

**Figura 37:** Espesores de películas obtenidos por las técnicas de perfilometría y

elipsometría del TiO<sub>2</sub>-mp depositadas sobre silicio y vidrio a diferentes revoluciones por minuto, con tratamiento térmico de 550 °C por 3 horas. Las barras indican el valor mayor y menor de los valores promediados.

**Figura 38:** Espectros de difracción de rayos X (DRX) de películas de TiO<sub>2</sub>-mp: a) 120 °C-30 minutos, b) 300 °C-1 hora, c) 400 °C-1 hora d) 500 °C-1 hora, e) 500 °C-3 horas, f) 550 °C-1 hora, g) 550 °C-3 horas, h) 600 °C-1 hora e i) 600 °C-3 horas.

**Figura 39:** Tamaños de cristal de las películas de TiO<sub>2</sub> mp por spin-coating a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico en correspondencia con la figura 38.

**Figura 40:** Espectros de difracción de rayos X (DRX) de las mejores 3 condiciones del TiO<sub>2</sub>-mp: a) 500 °C-1, b) 550 °C y 600 °C. Todas fueron horneadas por 3 horas.

**Figura 41:** Micrografías de SEM de películas de TiO<sub>2</sub>-mp: a) muestra depositada a 1000 rpm por spin-coating, tratada térmicamente a 500 °C-1 hora y b) conteos de partículas de la muestra 41.a.

**Figura 42:** Micrografías de SEM de películas de TiO<sub>2</sub>-mp, depositadas a 1000 rpm por spin-coating, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: a) 500 °C-3 horas, b) 550 °C-1 hora, c) 550 °C-3 horas, d) 600 °C-1 hora y e) 600 °C-3 horas.

**Figura 43:** Micrografías de SEM de películas de TiO<sub>2</sub>-mp, depositadas a diferentes rpm's: a) 2500, b) 2000 c) 1500 d) 1000 y e) 500. Todas fueron tratadas térmicamente a 550 °C-3 horas.

**Figura 44:** Gráfico para estimar la brecha de energía ( $E_g$ ) de muestras de TiO<sub>2</sub>-mp a diferentes temperaturas de tratamiento térmico por periodo de 1 hora.

**Figura 45:** Transmitancia y reflectancia de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a diferentes velocidades de giro (500,1000, 1500, 2000 y 2500 rpm) por spin-coating y a diferentes % de PVP: a) 25%, b) 30%, c) 40% y d) 50%.

**Figura 46:** Índice de refracción de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a diferentes velocidades de giro (500,1000, 1500, 2000 y 2500 rpm) por spin-coating y a diferentes % de PVP: a) 25%, b) 30%, c) 40% y d) 50%.

**Figura 47:** Índice de refracción de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a diferentes velocidades de giro (500,1000, 1500, 2000 y 2500 rpm) por spin-coating y a diferentes % de PVP: a) 25%, b) 30%, c) 40% y d) 50%. Valores tomados a 800 nm de longitud de onda (figura 46).

**Figura 48:** Espesor por perfilometría de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a velocidades de giro de 500 a 2500 rpm por spin-coating y a porcentajes de PVP del 25 al 50 (tablas 5-8).

**Figura 49:** Espesor por elipsometría de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a velocidades de giro de 500 a 2500 rpm por spin-coating y a porcentajes de PVP del 25 al 50 (tablas 5-8).

**Figura 50:** Micrografías de sección transversal del TiO<sub>2</sub>-mp con PVP al 25%.

**Figura 51:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de TiO<sub>2</sub>-mp con tratamiento térmico a 500 °C-1 hora y sensibilizadas con CdS a 5,10,15 y 20 ciclos.

**Figura 52:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de TiO<sub>2</sub>-mp con tratamiento térmico a 500 °C-1 hora, sensibilizadas con CdS a 5, 10,15, 20 ciclos y con depósito de (Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>).

**Figura 53:** Curvas de voltaje vs densidad de corriente de celdas con configuración: ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS-SILAR(5,10,15 y 20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

**Figura 54:** Porcentaje de eficiencia cuántica de celdas con configuración: ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 500 °C-1hr), variando los ciclos de SILAR de CdS (5,10,15 y 20) con Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

**Figura 55:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de TiO<sub>2</sub>-mp con tratamiento térmico a 500 °C-1 hora, sensibilizadas con CdS a 5, 10,15, 20 ciclos sobre FTO.

**Figura 56:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de TiO<sub>2</sub>-mp con tratamiento térmico a 500 °C-1 hora, sensibilizadas con CdS a 5, 10,15, 20 ciclos y con depósito de (Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>) sobre FTO.

**Figura 57:** Curvas de voltaje VS densidad de corriente de celdas con configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 500 °C-1hr)/CdS-SILAR(5,10,15 y 20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

**Figura 58:** Porcentaje de eficiencia cuántica de celdas con configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 500 °C-1hr), variando los ciclos de SILAR de CdS (5,10,15 y 20) con Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

**Figura 59:** Esquema representativo de la configuración de la celda solar serie 3.

**Figura 60:** Fotografías digitales de las celdas preparadas a distintas condiciones: a)FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp/**CdS(0)**/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/Ag/C, b) FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp/**CdS(10)**/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/Ag/C y c) FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp/**CdS(20)**/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/Ag/C.

**Figura 61:** Imágenes del MEB de morfología de la superficie de la celda solar TiO<sub>2</sub>-mp tratado térmicamente a 550 °C en aire por 3 horas con el sensibilizado de CdS a 30 ciclos: a) 1.5 kVx50,000 aumentos y b) 1.5 kVx100,000 aumentos.

**Figura 62:** Imágenes del MEB de morfología de la superficie de la celda solar TiO<sub>2</sub>-mp tratado térmicamente a 550 °C en aire por 3 horas con sensibilizado de

CdS a 20 ciclos y el depósito del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ : a) 1.5 kVx50,000 aumentos y b) 1.5 kVx100,000 aumentos.

**Figura 63:** Patrones de difracción de rayos X de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  medidas a diferentes ángulos de incidencia, sin contactos de grafito.

**Figura 64:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de  $\text{TiO}_2$ -mp con tratamiento térmico a 550 °C-3 horas, sensibilizadas con CdS a 5, 10,15, 20,25,30 ciclos, sin  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ .

**Figura 65:** Absorbancia óptica de celdas de  $\text{TiO}_2$ -mp con tratamiento térmico a 550 °C, 3 horas, variando los ciclos de inmersión de CdS. Las líneas gruesas y delgadas corresponden a la estructura FTO/ $\text{TiO}_2$ -cc/ $\text{TiO}_2$ -mp/CdS con y sin el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  respectivamente.

**Figura 66:** Curvas de voltaje VS densidad de corriente de celdas con configuración: FTO/ $\text{TiO}_2$ -cc/ $\text{TiO}_2$ -mp(PVPi-TT 550 °C-3 horas)/CdS-SILAR(5,10,15,20,25 y 30)/ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /C/Ag.

**Figura 67:** Porcentaje de eficiencia cuántica de celdas con configuración: FTO/ $\text{TiO}_2$ -cc/ $\text{TiO}_2$ -mp(PVPi-TT 550 °C-3 horas), variando los ciclos de SILAR de CdS (5,10,15, 20, 25 y 30) con  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /C/Ag.

**Figura 68:** Cálculo de  $[-h\nu \ln(1 - EQE)]^{\frac{2}{3}}$  vs la energía del fotón de la celda: FTO/ $\text{TiO}_2$ -cc/ $\text{TiO}_2$ -mp(PVPi-TT 550 °C-3 horas)/CdS (30)/ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /C/Ag.

**Figura 69:** Esquema general de las celdas de perovskita híbrida basada en  $\text{TiO}_2$ -mp.

**Figura 70:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita, variando la velocidad de giro del spin-coating del depósito del  $\text{TiO}_2$ -mp.

**Figura 71:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita, variando el porcentaje de PVP en la solución precursora del  $\text{TiO}_2$ -mp.

FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (*PVP*<sub>25-50%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm.

**Figura 72:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (*PVP*<sub>25%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm. Usando 0.5 mL de solución precursora de TiO<sub>2</sub>-mp (*PVP* 25%).

**Figura 73:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (*PVP*<sub>25%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm. Usando 1 mL de solución precursora del TiO<sub>2</sub>-mp (*PVP* 25%).

**Figura 74:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (*PVP*<sub>20%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm (optimización de todos los parámetros).



---

# Capítulo 1: Introducción

---

## 1.1 Perspectivas globales de energía

La población mundial estimada en el año de 1950 fue 2.5 billones de habitantes [1], para el año 2015 alcanzó la cifra de 7.3 billones, siendo el continente asiático uno de los más poblados ya que contribuyó en el 58% del total de la población de acuerdo a los datos de la ONU [2]. Es por ello que se han tomado diversas medidas para frenar el crecimiento acelerado de la población de los últimos años. Un claro ejemplo fue el de China que al ser el país más poblado del mundo desde 1950, en el año de 1979 optó por la política del hijo único como una medida de control de natalidad [3,4] y que terminó a finales de año 2015.

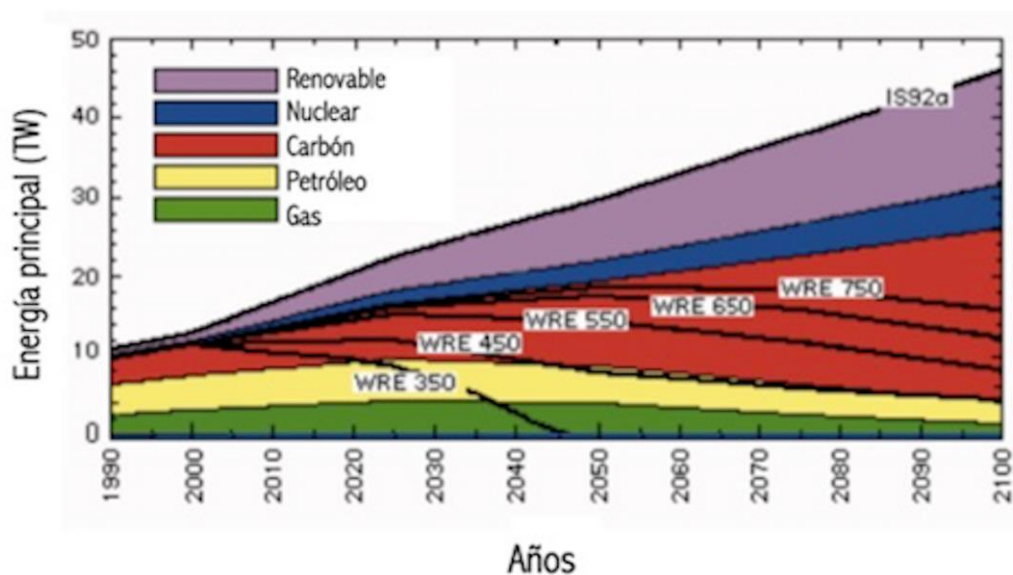
Aun cuando otras políticas se han implementado en el mundo con la finalidad de reducir la población mundial, se proyecta que para el año 2050 se tendrá un crecimiento del 32% (9.7 billones) y para el 2100 del 53% (11.2 billones) comparado con el año 2015 [2].

Este incremento de habitantes tiene un alto impacto en los problemas mundiales, ya que al haber más pobladores se entiende que éstos necesitarán de más bienes, servicios y serán producidos mediante las múltiples actividades económicas de cada país. Para poder llevarlas a cabo, éstas en su gran mayoría requieren de energía proveniente de combustibles fósiles como carbono, petróleo y gas natural.

La demanda energética global de acuerdo al modelo de *Hoffert M.* [5] en 1990 era de 10 terawatts (TW ó  $10^{12}W$ ), en el 2015 fue un promedio de 18 TW es decir ésta aumentó casi al doble. Pero esta cifra se prevé que cambie de manera muy rápida

ya que para el año 2040 se tiene la proyección de una demanda entre 28-34 TW y para el año 2100 de aproximadamente 46 TW.

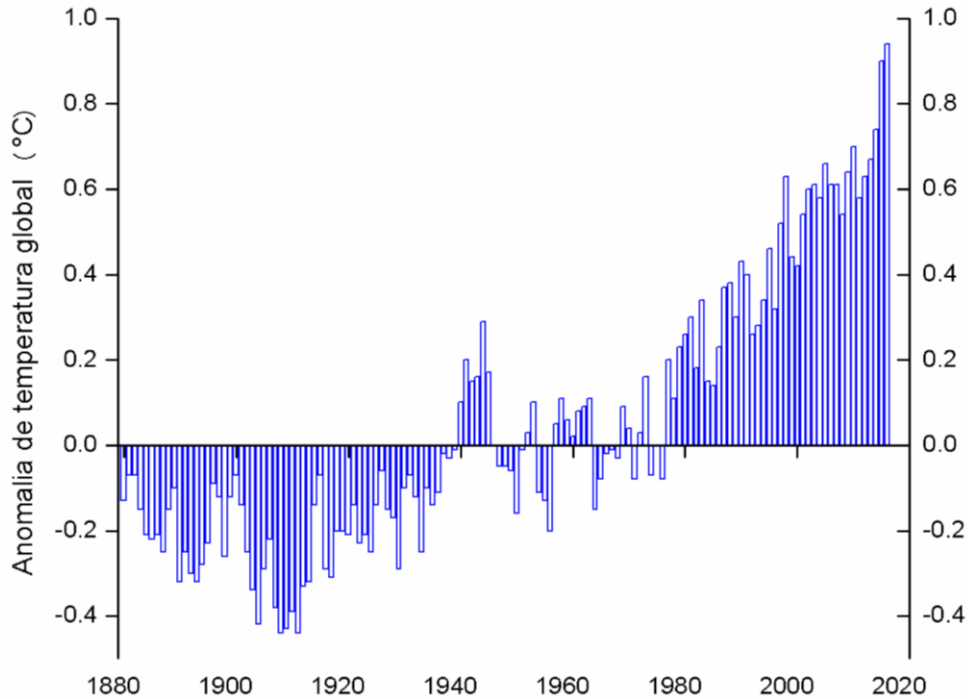
Esta demanda esperada de consumo de energía se ilustra en la figura 1, donde también es posible observar la predicción de los tipos de energía que sustentarán la demanda.



**Figura 1:** Demanda esperada de consumo de energía hasta el año 2100. Las etiquetas de WRE son las concentraciones máximas permitidas de fuentes de energía fósiles de CO<sub>2</sub> atmosférico en partes por millón (ppm) [6].

Como se observa la demanda esperada podrá ser sustentada con energías como: gas, petróleo, carbón, energía nuclear y energías renovables en diferente escala cada una. Las líneas con las etiquetas “WRE” significan los niveles máximos permitidos de fuentes de energías fósiles, para estabilizar a la atmósfera de concentraciones de CO<sub>2</sub> a 350, 450, 550, 650, 750 partes por millón (ppm) por radio atómico de acuerdo al modelo de *Wigley, Richels y Edmonds* [7]. La etiqueta IS92a corresponde a uno de los seis escenarios propuestos (a-f) por la *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, por sus siglas en inglés) en

1992 que estima el crecimiento de la energía renovable para el año 2100 (en este caso en particular). Esto quiere decir que al tener una menor concentración de CO<sub>2</sub> estabilizada se podrá reducir el aumento acelerado de la temperatura, ya que en los últimos 30 años ha aumentado alrededor de 0.15 °C/década (figura 2).



**Figura 2:** Anomalía de temperatura global en Celsius (°) de 1880 al 2020 [8].

En la figura 2 se puede apreciar que en las décadas de 1940-1970 se presentan las primeras variaciones considerables de la temperatura global, esto debido a varias razones como el rápido crecimiento económico después de la segunda guerra mundial, el uso de aerosoles y el efecto de emisión de gases de invernadero por mencionar algunas. El consumo de combustibles acelerado no es en lo absoluto nada nuevo ya que ha existido desde la revolución Industrial y hasta la fecha, de acuerdo a los reportes de la Agencia Internacional de Energía [9]. Otro

término bastante conocido es el de crisis energética que se entiende como el aumento de precio del suministro de fuentes energéticas, como el petróleo, provocando su poca o nula disponibilidad; y que de acuerdo a los datos históricos la primera crisis de petróleo se presentó en el año de 1973 cuando el gobierno árabe uno de los principales proveedores de petróleo en el mundo aumentó los precios en un 400% a países que habían apoyado a Israel durante la guerra de Yom Kipur. Estos países incluían Estados Unidos de América (E.U.A.) y aliados de Europa Occidental [10,11]. Además de las crisis energéticas citadas en los años 1973 y 1979, otros acontecimientos han tenido gran impacto en el mundo, por ejemplo, en el año de 1990 el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) tuvo una concentración de 353 partes por millón por volumen (ppmv) [12,13], aumentando cerca del 25% comparado con la época preindustrial (1750-1800) el cual fue de 280 ppmv.

Otro ejemplo de gran impacto ambiental fue la erupción del volcán Pinatubo tras alrededor de 500 años de inactividad ubicado en Filipinas en 1991 (*una de las más catastróficas*) [14]; causando que la temperatura global bajara en un promedio de 0.5 grados Celsius [15] y aumentara en una cantidad considerable los gases en la estratósfera deteriorando aún más la capa de ozono. Para el año de 1998 se observó otro fenómeno inusual llamado el Niño, el cual afectó al mundo desde el año de 1997 e hizo que el año de 1998 fuera considerado uno de los años más calientes del siglo XX. Desde entonces la temperatura global mundial sigue en aumento y de acuerdo a la NASA [16] los 9 años más calientes desde 1880 son entre el año 2000 y el año 2016 (figura 2).

Acontecimientos como la crisis energética de 1973 llevó a E.U.A. a replantearse diversos aspectos sobre el consumo energético del país y la búsqueda de soluciones a corto y largo plazo. Una de estas acciones tomadas fue aprobar normas relacionadas al aumento del kilometraje en al menos el doble de su eficiencia de los coches producidos (*en promedio eran de 13.5 millas/galón*). Otro cambio trascendental derivado, fue la búsqueda de otras fuentes de energías, como las energías renovables o también llamadas alternas para el abastecimiento

de las necesidades del país. Y surge así la primera ocasión en que un país enfoca su atención a este tipo de energías.

Como se explicó brevemente el abuso desmesurado de los bienes naturales, la sobrepoblación, la demanda energética a lo largo de los años entre otros aspectos han ocasionado alteraciones en la temperatura, en los ciclos naturales, en los niveles de concentración de CO<sub>2</sub>, etc. Por esta razón, es de suma importancia la búsqueda de otras fuentes de energías que no dañen, contaminen y/o alteren el medio ambiente, además de que puedan cubrir las necesidades de la demanda energética actual y futura.

### **1.1.2 Energía en México: Pasado y presente**

En cuanto a México se refiere, la producción/generación de energía se dio a comienzo a finales del siglo XIX cuando se utilizó por primera ocasión una planta generadora en el año de 1879. A principios del siglo XX México contaba con una capacidad de apenas 31 Mega watts (MW ó 10<sup>6</sup>W) [17], esta generación pronto se desarrolló de tal manera que entre los años de 1970 y 1980 se tenía una capacidad instalada de 17,360 MW, en 1991 la cifra ascendió a 26,797 MW y en el año 2000 la capacidad fue de 35,385 MW [18,19], es decir creció cerca de 1000 veces más comparada con sus inicios.

Para el año 2005 se aprobó una iniciativa legislativa llamada LAFRE (Ley para el Aprovechamiento de las Fuentes Renovables de Energía) [20] y estableció que para el año 2012 la participación de las energías renovables sería de un 8%, sin incluir las hidroeléctricas, las cuales ya estaban operando años pasados. En el año 2012 la generación total fue de 39,362 MW [21] y comparada con el año 2000 el crecimiento fue relativamente bajo, pero por primera ocasión se incluyó la energía alterna solar fotovoltaica. Del total de la generación del año 2012 el 65.02% fue proveniente de hidrocarburos y el 34.98% de fuentes alternas, dentro

de las fuentes alternas la producción fotovoltaica fue de tan solo 0.0025%. Para finales del año 2014, el Sector Eléctrico Nacional (SEN) tuvo una capacidad instalada eléctrica de 65,451.8 MW, el cual el 83.1% (54,366.9 MW) fue generado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE), el 8.9% del autoabastecimiento, 5.4% de la cogeneración, 1.9% de exportación y el restante de usos propios continuos y pequeña producción.

Esta capacidad de generación de electricidad a disposición de CFE se diversifica en 10 tipos de tecnologías como: vapor (combustóleo y gas), carboeléctrica, geotermoeléctrica, ciclo combinado, turbogas, combustión interna, hidroeléctrica, eoloeléctrica, nucleoeleétrica y solar fotovoltaica [22]. De la cantidad de 54,366 MW del año 2014 producido por CFE, 12,268.4 MW provino de la hidroeléctrica, 11,398.6 de vapor (combustóleo y gas) y 6 MW de solar fotovoltaica por mencionar sólo algunas fuentes. Estas cifras reflejan el aumento de la producción de generación de electricidad en el país y de la búsqueda de nuevas fuentes de energía, como las renovables una vez más [23,24].

## **1.2 Energías renovables**

Las energías renovables han sido en el pasado un factor clave en la generación de energías limpias y a nivel mundial cada vez más crece su participación ya que poseen un papel muy importante para poder cubrir la demanda de energía futura debido a que provienen de recursos inagotables y se caracterizan por no emitir gases de invernadero como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), hidrofluorocarbonos (HFC) y clorofluorocarbonos (CFC).

Los diferentes tipos de energías renovables son: eólica, geotermia, biomasa, solar e hidráulica. Pero es la solar una de las más destacadas y más estudiadas. La energía solar es proveniente de una fuente inagotable (el sol), es la encargada de llevar a cabo múltiples actividades cotidianas indispensables en la tierra como: la



fotosíntesis, el ciclo del agua, la temperatura, las estaciones, etc. Por sí sola tiene la capacidad de satisfacer todas las energías del planeta, ya que el Sol provee alrededor de 120,000 TW [25] diarios a la superficie terrestre, lo cual es cerca de 6600 veces más lo que la población consume en un año, por ejemplo, en el año 2014 fue de 18 TW ó 13,699 Mtoe (*Million Tonnes of Oil Equivalent*) [26].

### 1.2.1 Ubicación geográfica

La ubicación geográfica forma parte clave del desempeño solar de un país y de acuerdo a la EPIA (*European Photovoltaic Industry Association*), son 66 los países con mayor potencial en proyectos de energía solar, esto debido a que se encuentran el cinturón solar [27]. La figura 3 muestra la energía solar recibida en el mundo, la gran mayoría de los países (*excepto los países con latitudes arriba de 45 °N o por debajo de 45 °S*) son parte de una radiación anual de 1,600 kWh/m<sup>2</sup> [28]. La irradiancia efectiva solar puede tener un promedio anual de valores mínimos de 0.06 kW/m<sup>2</sup> ( $\approx$ 500 kWh/m<sup>2</sup>/año) en las latitudes más altas y máximos de 0.25 kW/m<sup>2</sup> ( $\approx$ 2,200 kWh/m<sup>2</sup>/año) en altitudes bajas [28,29]. Los lugares con estas características son conocidos como puntos “calientes” como el desierto de Mojave (EUA), los desiertos del Sahara y Kalahari (África), el desierto Atacama (Chile), el Medio Oriente (Arabia Saudita, Emiratos Árabes Unidos, Irak, Irán, Siria, Kuwait, etc..) y el Noroeste de Australia [30].

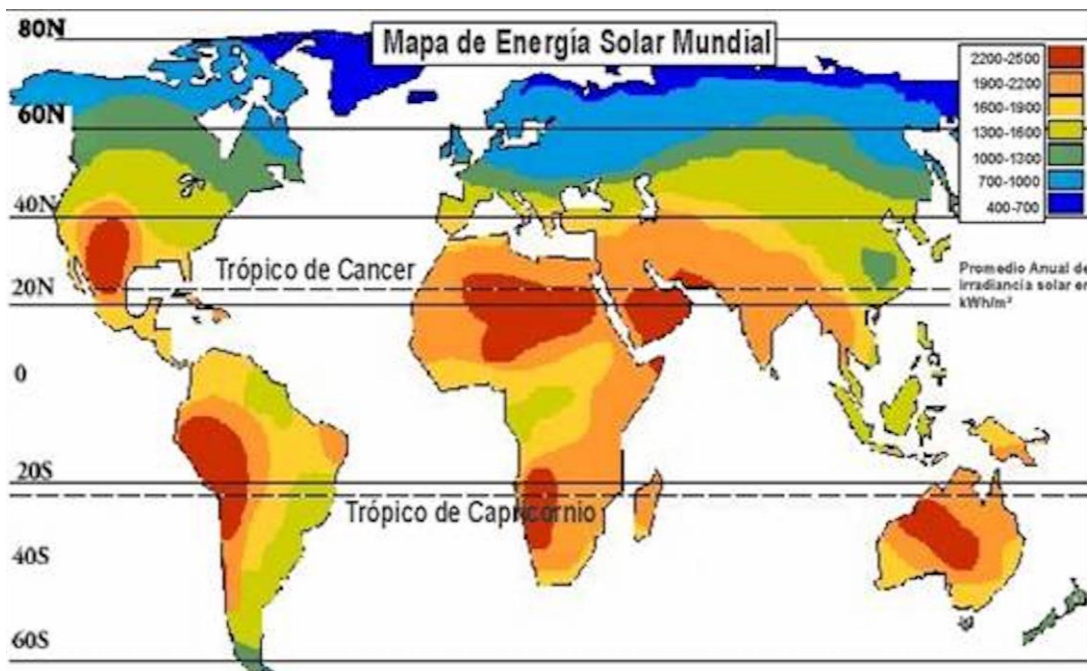


Figura 3: Mapa mundial de la radiación solar [30].

### 1.2.2 Energía renovable: Solar

La energía renovable solar se divide en tres categorías principalmente: 1) pasiva y activa; 2) térmica y fotovoltaica; 3) concentración y sin concentración [28].

La energía pasiva colecta la energía del sol sin convertirla en calor o la luz en otras formas. Por ejemplo, al maximizar la luz del día o del calor de acuerdo al diseño de la infraestructura de construcciones [31,32]. Por el otro lado, la energía activa se refiere a explotar la energía para convertirla o almacenarla para otras aplicaciones y se clasifica en dos grupos principalmente: (a) fotovoltaica y (b) solar térmica. La energía fotovoltaica es aquella que absorbe la luz del sol generando un par electrón-hueco, este par es separado por la estructura del dispositivo o celda solar (electrones a la terminal negativa y los huecos a la terminal positiva), convirtiendo la energía del sol en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico,

de su razón etimológica *Phos* que significa luz y *voltaico* relacionado al volt unidad del SI para el potencial eléctrico y tensión eléctrica.

La energía solar térmica utiliza calor, que es usado directamente para aplicaciones térmicas o de generación de electricidad, entre las aplicaciones se encuentran: estufas solares, calentadores solares de agua [33]. La energía de concentración solar ha sido investigada por varias décadas, está basada en un esquema general el cual utiliza espejos, los cuales redireccionan, enfocan y colectan la luz del sol en forma de calor, el cual puede ser usado como fuente de una turbina o de un motor para producir electricidad [34].

### **1.2.3 Solar fotovoltaica**

De la clasificación de energías solares renovables, es la energía solar fotovoltaica la que ha tenido mayor interés ya que ha tomado un papel crucial para la generación de energía limpia en los próximos años por diversas ventajas tales como:

- No genera emisiones de CO<sub>2</sub> o ruido al producir energía eléctrica.
- Los sistemas fotovoltaicos pueden tener una vida útil de aproximadamente 30 años.
- Tiene aplicaciones de diferentes escalas, como una calculadora, un ventilador pequeño a poder producir la energía que requiere una casa, un edificio de oficinas o plantas de larga producción.
- Se necesita el Sol como fuente de energía, la cual es inagotable.
- Los módulos después de su uso se pueden reciclar.
- La investigación cada vez más se enfoca en reducir los costos de producción y aumentar la eficiencia de las celdas y de los sistemas.

### 1.2.3.1 Antecedentes de energía solar fotovoltaica

Los antecedentes de la energía solar fotovoltaica se remontan al año de 1839, cuando el francés Edmond Becquerel realizó algunos experimentos fotoeléctricos en estado líquido. El experimento consistió en iluminar electrodos de oro y platino sumergidos en una solución electrolítica conductora. Se observó un aumento de la generación eléctrica con la luz, y con esto se le atribuyó el descubrimiento del efecto fotovoltaico [35]. Años después, en 1876 Adams y Day descubrieron el efecto fotovoltaico en el Selenio [36]. En 1883, Charles Fritts construyó la primera celda solar del 1% de eficiencia [37]. En 1901, Max Planck por su parte llegó a la conclusión de que los electrones pueden adquirir energía de la radiación sólo en cantidades discretas y proporcionales a la frecuencia [38]. Pocos años más tarde en 1905 Albert Einstein utilizó el nuevo concepto de Planck para explicar el efecto fotoeléctrico y con ambos estudios dio origen a la teoría cuántica que afirma: “La transferencia de energía entre la luz y la materia sucede sólo en cantidades discretas, o en cuantos de energía llamados fotones” [39]. En 1932 Audobert y Stora descubrieron el efecto fotovoltaico en el sulfuro de cadmio (CdS). En 1954 los laboratorios Bell fabricaron la primera celda solar de Silicio del 6% de eficiencia [40]. En los años de 1957, 1958, 1959 y 1960 *Hoffman electronics* logró obtener 8, 9, 10 y 14% de eficiencia respectivamente, con celdas fotovoltaicas. En 1961 William Shockley y Hans Queisser desarrollaron la eficiencia teórica máxima de una celda solar [41]. Entre 1973-1977 se fundaron las primeras compañías dedicadas a la energía solar a consecuencia en parte de las crisis energéticas de esos años [42, 43]. En 1980 ARCO Solar fue la primera en producir más de 1 megawatts (MW) en módulos fotovoltaicos en un año. En 1982 la producción mundial excedió los 9.3 MW. En 1985 la universidad de South Wales rompió la barrera del 20% de eficiencia en celdas de silicio bajo condiciones de un sol. En 1992 la universidad del sur de Florida desarrolló 15.9% de eficiencia en celdas fotovoltaicas de película delgada. En 1991 los científicos Michael Grätzel y Brian O'Regan introducen por primera vez una celda con un tinte orgánico con una

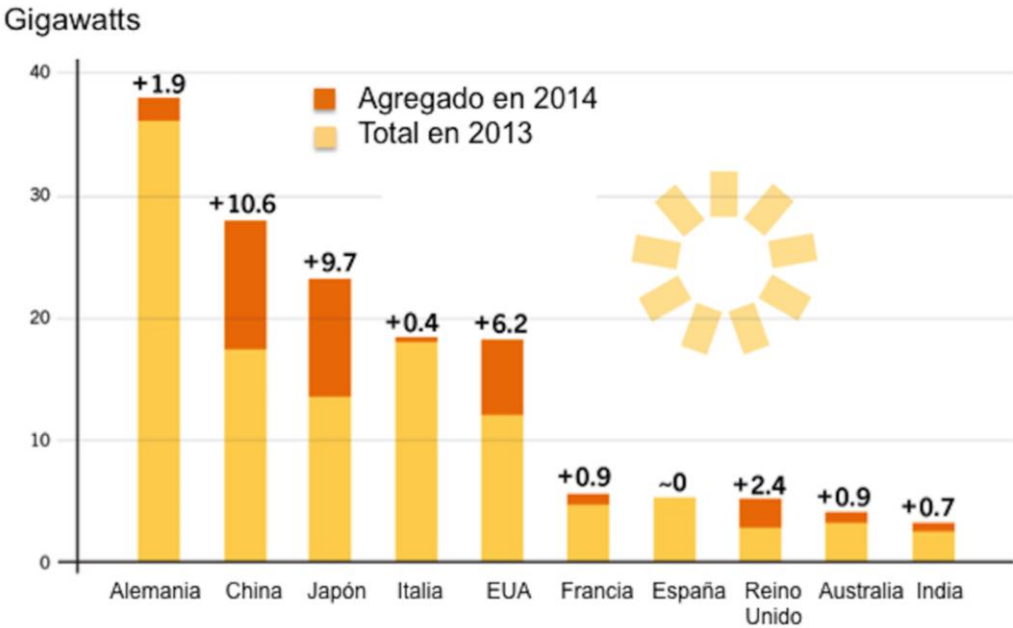
eficiencia del 7.1-7.9% bajo un simulador solar. En 1994 el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (*National, Renewable Energy Laboratory, NREL*) desarrolló una celda tandem de fósforo, indio y galio/arseniuro de galio (InGaP/GaAs) que excedió el 30% de eficiencia. En 1999 se tuvo una capacidad instalada fotovoltaica en el mundo de 1000 MW. Y en los últimos años (2012-2014) el crecimiento de la energía fotovoltaica en el mundo ha sido del 60% aproximadamente. Por ejemplo, tan solo en el año 2014 se tuvo un aumento de 40 GW y se concluyó el año con 177 GW instalados [43].

### **1.2.3.2 Energía renovable solar en el mundo y en México**

De acuerdo a la región del cinturón solar países como China, Singapur, México, Australia e India son los que reciben mayor radiación solar diaria, sin embargo, a excepción de China, ninguno de éstos se encuentra entre los 5 países más destacados en el mundo en capacidad y en aumento de energía solar fotovoltaica. De acuerdo al reporte del *Renewable Energy Policy Network for the 21st century* en el año 2014 los países con mayor capacidad fueron: Alemania, China, Japón, Italia y Estados Unidos (figura 4). Alemania a pesar de contar con un área territorial relativamente pequeña (357,022 km<sup>2</sup>) [44] y una radiación solar menor comparada con otros países ha sido un líder en esta tecnología. México, sin embargo, no ha podido explotar todo el potencial que tiene frente a otros países, como el área territorial (1,964,375 km<sup>2</sup>) [45], lo cual es casi 5.5 veces más grande que Alemania por ejemplo; aunado a esto, una radiación anual mayor a 1825 kW/m<sup>2</sup>/año [46] (figura 5), lo cual es casi el doble de lo que Alemania posee por año (1168 kW/m<sup>2</sup>/año) [47].

Por éstas y otras razones, México se encuentra entre los países más atractivos del mundo para invertir en proyectos de energía solar fotovoltaica [48]. Aunque los

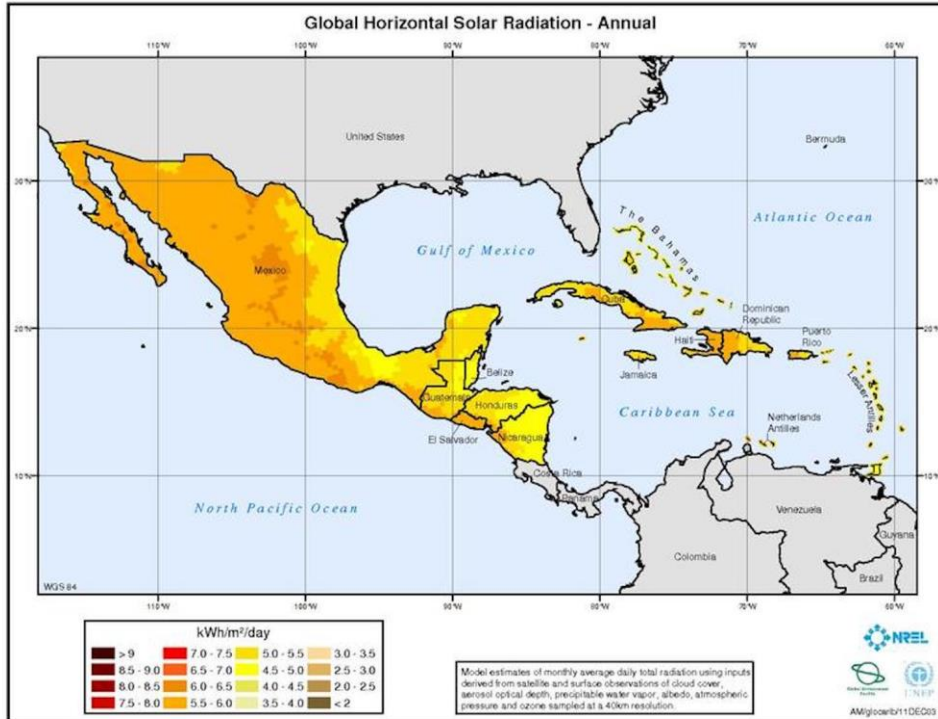
avances han sido pequeños, es notorio que en los últimos años el país ha dado un crecimiento en materia de energías renovables, especialmente en energía fotovoltaica. Por ejemplo, y de acuerdo al informe de la Secretaría Nacional de Energía (SENER), México en el año 2015 generó el 15.36% (47,548.81 GWh) del total de su energía eléctrica con energías renovables, del cual el 0.4% provino de la energía solar fotovoltaica, es decir 190.26 GWh y comparado con el año 2014 (135.49 GWh), esta tecnología solar fotovoltaica creció en un 40%.



**Figura 4:** Los 10 países con mayor producción fotovoltaica durante los años 2013 y 2014 [49].

En cuanto a la capacidad instalada del país en el año 2015 fue de 17,140 MW derivada de las energías renovables; el 1% le correspondió a la energía solar fotovoltaica (170.24 MW) y con respecto al año 2014 (114.16 MW) la capacidad instalada fotovoltaica creció en un 49%; haciendo que la energía fotovoltaica en el país fuera una de las de mayor crecimiento del año 2014 al 2015 en comparación

con otras energías renovables (hidroeléctrica, biogás, bagazo, geotérmica y eólica) utilizadas (generada e instalada) en el país [50].



**Figura 5:** Radiación solar horizontal global [51].

### 1.3 Mercado de silicio contra otras tecnologías emergentes

En los apartados anteriores todas las capacidades generadas e instaladas mencionadas de energía solar fotovoltaica, son exclusivamente dominadas por la tecnología convencional de semiconductores inorgánicos como el Silicio policristalino y monocristalino o las celdas de película delgada.

Aunque desde el punto de vista de la física del estado sólido, el Si no es un material ideal para celdas fotovoltaicas, por dos razones principalmente: Es un semiconductor de brecha indirecta, lo cual quiere decir que su banda de valencia y su banda de conducción no se encuentran opuestas una a la otra en el espacio k,

la otra es que existe un desfase entre la absorción y el semiconductor con el espectro de la luz solar, aproximado a un cuerpo negro de 5900 K. Sin embargo, la búsqueda de otros materiales ha sido exhausta para lograr disminuir el uso extensivo del Si, por los altos costos que genera la fabricación, impurificación e infraestructura compleja utilizada para obtener paneles de este material. Un ejemplo es el Arseniuro de Galio (GaAs), el cual es un semiconductor de brecha directa y puede absorber el 90% de la luz con un espesor de 1 micra. El silicio para absorber lo mismo necesitará de un espesor de aproximadamente 100 micras [52].

Es por ello que en los últimos años, se ha dado un gran interés por el estudio de materiales fotovoltaicos emergentes por sus ventajas como materiales abundantes, fácil síntesis, depósitos sencillos, infraestructura no compleja y otras ventajas, lo cual reducen de manera significativa el costo final de fabricación. Este tipo de fotovoltaicos emergentes, se encuentran englobados en celdas de tercera generación como celdas de tinte, orgánicas, inorgánicas, híbridas, entre otras más, por mencionar sólo algunas.

#### **1.4 Planteamiento del problema**

Debido a los problemas actuales como el calentamiento global, la contaminación, la sobreexplotación de los recursos naturales, la demanda actual y futura de energía, la disminución de recursos fósiles, la sobrepoblación, la deforestación entre otros problemas generados por el suministro de energía de manera convencional proveniente del carbón, petróleo, gas natural y otros combustibles fósiles. Se hace hincapié en el uso de energías alternas o renovables para lograr disminuir estos efectos negativos. La generación de energía renovable puede catalogarse en 5 categorías principalmente: eólica, geotermia, biomasa, solar e hidráulica. Sin embargo y como ya se ha mencionado es la energía solar fotovoltaica la que ha destacado por su basta capacidad de ser explotada, así lo



confirma la Agencia Internacional de la Energía (AIE) la cual presentó en su informe que la energía solar fotovoltaica tuvo un crecimiento del 50% durante el año 2017 en comparación con el año 2016 (crecimiento de producción superior al del carbón).

El desarrollo de esta tecnología se divide principalmente en tres tipos de generaciones solares, aun cuando la primera generación es la que domina el mercado por sus altas eficiencias, la segunda generación ha tenido logros importantes derivados de celdas de película delgada. Sin embargo, la tercera generación ha destacado en los últimos años por su bajo costo, el uso de materiales no tóxicos y abundantes entre otras ventajas. En el campo de fotovoltaicos de tercera generación principalmente se han seguido dos estrategias en particular. Históricamente uno de los primeros logros fue la celda de tinte (DSSC, dye sensitized solar cell), la idea partió de utilizar una estructura nanoestructurada de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), tintes orgánicos e inorgánicos.

Otros ejemplos son las celdas nanoestructuradas que han sido ampliamente estudiadas, la gran mayoría se basan en óxidos metálicos (MOs) ya que son abundantes, no tóxicos y químicamente estables [53]. Dentro de los óxidos metálicos más estudiados se encuentra el  $\text{TiO}_2$  por ser un material versátil útil para aplicaciones de fotocatalisis, generación de hidrógeno y energía solar, por mencionar algunas. Dentro de las celdas de tercera generación destacan las celdas sensibilizadas y celdas híbridas orgánicas inorgánicas de perovskita.

Debido a todo lo mencionado anteriormente se propone el estudio de celdas de celdas sensibilizadas basadas en dióxido de titanio mesoporoso ( $\text{TiO}_2\text{-mp}$ ) con un absorbedor de sulfuro-seleniuro de antimonio con composición química  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , el cual ha sido escasamente investigado [54-56].

En el caso de las celdas de perovskita, éstas han logrado atraer la atención mundial por sus altas eficiencias de conversión de energía las cuales han ido del 3.8% al 22.1% en menos de 10 años [57]. Este progreso ha llamado tanto la

atención que han sido catalogadas como el posible remplazo de la tecnología de silicio, sin embargo, existen algunas desventajas que se deben mejorar como la estabilidad del dispositivo por la degradación de la capa de perovskita y la fabricación a gran escala por mencionar algunas.

Ambas celdas poseen algunas similitudes, como: son depositadas en vidrios conductores, tienen una capa bloqueadora de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , un material absorbedor o generador de portadores de electrones-huecos y contactos traseros de carbón u oro. En el caso de la película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  en la celda de perovskita, ésta se considera crucial para el funcionamiento óptimo, ya que aporta mayor área superficial, ayuda en el crecimiento de los cristales de perovskita reduciendo la histéresis de las mismas, reduce la distancia de migración de los electrones fotogenerados entre la perovskita y la capa transportadora de electrones, lo cual ayuda a disminuir la recombinación del excitón, además el espesor y la morfología afecta las propiedades ópticas y eléctricas del dispositivo en general [58].

Es por ello que este trabajo de investigación se centra en el estudio de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante técnicas de bajo costo como el sol-gel y depositadas a diferentes condiciones por la técnica de spin-coating y su incorporación y estudio en celdas solares sensibilizadas con semiconductor de estado sólido y celdas híbridas orgánicas inorgánicas de perovskita.

## **1.5 Hipótesis**

Al optimizar las condiciones de síntesis de las películas de  $\text{TiO}_2$  mesoporosas, se obtendrá mayor eficiencia de conversión de energía en celdas de tercera generación en dos tipos de configuraciones: celdas solares sensibilizadas con

semiconductor de estado sólido y celdas híbridas orgánicas inorgánicas de perovskita.

## 1.6 Justificación

Desarrollar materiales de bajo costo, sin sistemas de vacío y de fácil implementación, para su aplicación en celdas de tercera generación.

## 1.7 Objetivos

### 1.7.1 General:

Obtener películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  mediante técnicas de bajo costo e implementarlas para incrementar los parámetros de salida en celdas de tercera generación.

### 1.7.2 Específicos:

- Sintetizar películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  por sol gel y depositarlas mediante la técnica de spin coating.
  - Optimizar las películas de  $\text{TiO}_2$  mesoporosas.
  - Estudiar las propiedades morfológicas y ópticas de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas.
  - Evaluar el efecto fotovoltaico de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  en **dos** tipos de configuraciones de celdas que se describen a continuación
1. FTO/ $\text{TiO}_2$ -cc/ $\text{TiO}_2$ -mp/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /C/Ag
  2. FTO/ $\text{TiO}_2$ cc/ $\text{TiO}_2$ -mp/Perovskita/P3HT ó Spiro-MeOTAD/Au.

## **1.8 Organización de la tesis**

La presente tesis se organiza en 5 capítulos, divididos en los siguientes capítulos:

1) Introducción: Este capítulo describe el tema de investigación de esta tesis partiendo de la descripción del estado del arte del consumo de energía y del uso de las energías renovables para enfrentar problemas energéticos futuros. Además, se describen los objetivos, la hipótesis y la justificación de este proyecto.

2) Fundamentación teórica: en este capítulo se presentan brevemente los principios básicos sobre celdas solares.

3) Metodología: se describen los detalles experimentales de síntesis de los materiales y se detallan todas las actividades clave para la realización de esta tesis.

4) Resultados y discusión: se presentan de manera organizada y analizada los resultados obtenidos de los dos tipos de celdas fabricadas bajo diferentes condiciones experimentales.

5) Conclusiones: Se presentan las aportaciones y las recomendaciones futuras a seguir sobre esta línea de investigación.

Referencias y anexos: Se enlista toda la bibliografía consultada necesaria para la elaboración de esta tesis, así como los productos obtenidos durante el doctorado.

---

## Capítulo 2: Fundamentación teórica

---

### 2.1 Características de la luz solar

#### 2.1.1 Radiación electromagnética

La energía radiante o radiación electromagnética es aquella que se transmite en forma de ondas electromagnéticas como la luz visible, las ondas de radio, los rayos UV, la luz del sol, etcétera por mencionar algunos ejemplos. Éstas viajan en forma sinusoidal a la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s) y no requiere de un medio para su propagación. La radiación electromagnética o espectro electromagnético se puede clasificar por su longitud de onda o por su frecuencia (figura 6). La velocidad de propagación de cualquier tipo de onda es igual al producto de su longitud de onda ( $\lambda$ ) por su frecuencia ( $\nu$ ).

$$c = \nu \lambda \quad (2.1)$$

En las frecuencias más altas u ondas más cortas se encuentran los rayos gamma, rayos cósmicos y los rayos X que van típicamente de  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-2}$   $\mu\text{m}$ . En el otro extremo del espectro se encuentran las frecuencias bajas u ondas más largas, donde se encuentran las ondas de radio, radar y TV por mencionar algunos ejemplos. Como se muestra en la figura 6 entre estos dos extremos se encuentran dos de los rangos más importantes de estudio, los cuales son: el rango visible y el rango infrarrojo (IR). El espectro visible va de 0.4 a 0.7  $\mu\text{m}$ , y aunque tan solo abarca una fracción muy pequeña del total del espectro electromagnético, en este rango es donde el ojo del ser humano es capaz de percibir, además se dan otros procesos importantes que se mencionarán más adelante. El rango de IR se divide en 3 segmentos: IR cercano de 0.7-1.3  $\mu\text{m}$ , IR medio de 1.3-3  $\mu\text{m}$  e IR lejano de 3-100  $\mu\text{m}$ .

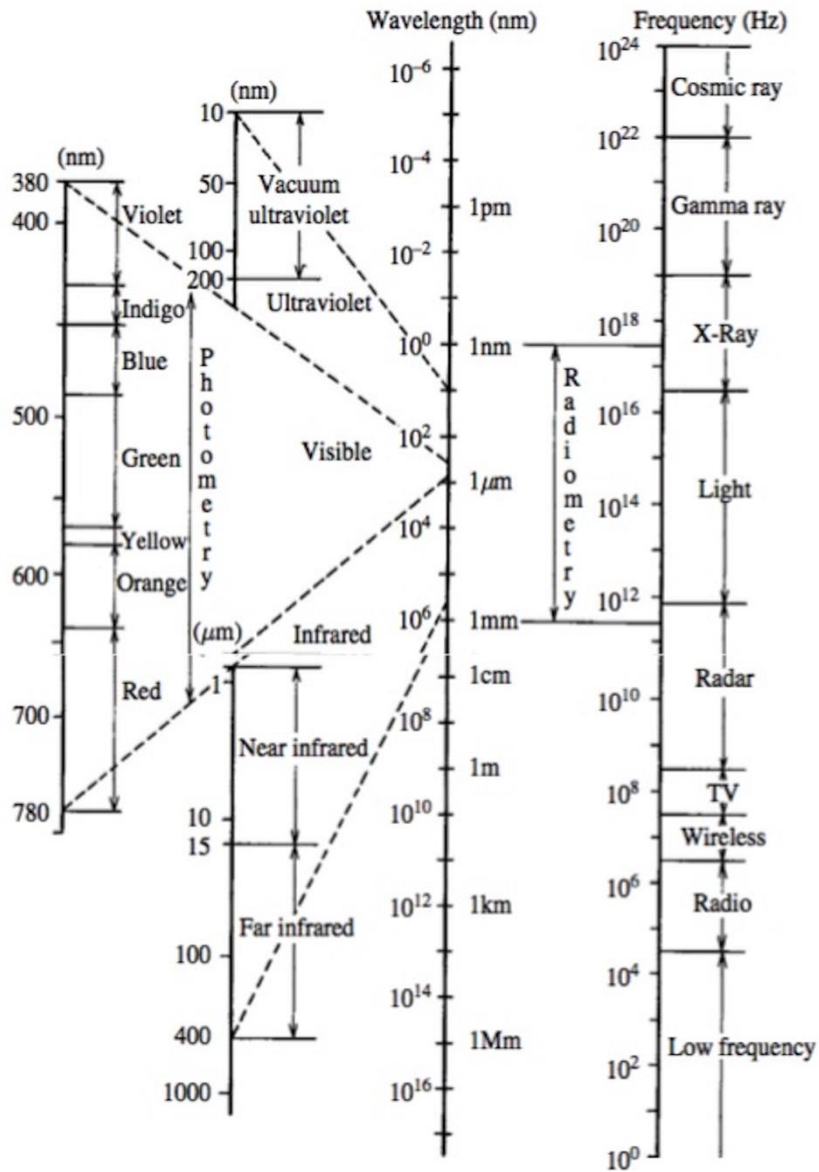


Figura 6: Longitudes de onda para radiación electrocromática [59].

### 2.1.2 Energía del fotón

Es importante mencionar que, además de la teoría ondulatoria (*la cual ayuda a explicar muchas características de la radiación electromagnética*), la teoría corpuscular de la radiación descrita por la teoría cuántica, establece que la energía se emite en forma de cuantos de energía discretos o fotones.

La energía  $E$ , medida en Julios está dada por la siguiente ecuación:

$$E = hv \quad (2.2)$$

Donde:

$h$ =constante de Planck,  $6.626 \times 10^{-34}$  J.s

Relacionado ambas teorías, despejando  $v$  en 2.1 y sustituyendo en 2.2 se obtiene [60]:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

Otra unidad importante de mencionar es el electronvoltio (eV), que es la energía requerida para mover un electrón ( $e^-$ ) a través de una diferencia de potencial de 1 volt. Su valor es de  $1.602 \times 10^{-19}$  J.

Continuando con la ecuación 2.3, el valor de  $hc$  es de  $1.99 \times 10^{-25}$  J.m, entonces la siguiente expresión en términos de electrón-voltios queda de la siguiente manera:

$$hc = (1.99 \times 10^{-25} \text{ J.m}) * \left( \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} \right) = 1.24 \times 10^{-6} \text{ eV.m} \quad (2.4)$$

$$hc = (1.24 \times 10^{-6} \text{ eV.m}) * (1 \times 10^6 \mu\text{m.m}) \quad (2.5)$$

$$E, \text{ eV} = \frac{1.24}{\lambda (\mu\text{m})} \quad (2.6)$$

Con la ecuación 2.6, se puede hacer un cálculo de energía en eV, cuando se conoce la longitud de onda de absorción de cualquier material [60].

### 2.1.3 Cuerpo negro

Se le denomina cuerpo negro aquel que absorbe la radiación a cualquier temperatura o cualquier longitud de onda y emite toda la energía que absorbe. Su ausencia de reflexión es la que le da origen a su nombre de cuerpo negro. Un cuerpo negro proporciona a cualquier temperatura la máxima emitancia radiante y para cualquier longitud de onda, que cualquier cuerpo en equilibrio termodinámico con aquella temperatura. Se entiende por emitancia o excitancia radiante al total de la energía radiada en todas las direcciones desde una unidad de área y por una unidad de tiempo [61].

Con la ayuda de la ecuación de Planck se obtiene la distribución espectral de la radiación emitida por un cuerpo negro:

$$M_i = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[ e^{\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right)} - 1 \right]} \quad (2.7)$$

Donde:

$M_i$ = Emitancia radiativa, ( $W \cdot m^{-2} \cdot \mu m$ )

$\lambda$ =Longitud de onda, ( $\mu m$ )

$T$ = Temperatura, (K)

$C_1 = 2 \pi h C^2 = 3.74 \times 10^8$  ( $W \cdot m^{-2} \cdot \mu m^4$ )

$C_2 = hC/K = 1.439 \times 10^4$  ( $\mu m \cdot K$ )

La ecuación de Planck describe por la tanto que cualquier objeto por arriba del cero absoluto ( $-273 \text{ }^\circ\text{C}$ ) puede radiar energía y ésta aumentar con la temperatura. Es decir, cuando la temperatura aumente radiará más y con mayor intensidad en longitudes de onda más cortas. Al conocer la temperatura del cuerpo negro se puede calcular en que longitud de onda se dará el pico de la máxima emitancia.



A esto se le conoce como ley de desplazamiento de Wien y se expresa de la siguiente manera:

$$\lambda_{max} = \frac{2897.8}{T} \mu m. K \quad (2.8)$$

Con la figura 7 es posible entender las variaciones que sufre la emitancia máxima de un cuerpo negro a diferentes temperaturas. Por ejemplo, el sol con una temperatura cerca de 6000 K tiene su máxima emitancia en el la región del espectro visible a 0.5  $\mu m$ .

Continuando con la ecuación de Planck, al integrarla entre cero e infinito, se puede calcular el total de la energía que radia por unidad de superficie, esto se expresa con de la siguiente manera [62]:

$$M = \int_0^{\infty} M\lambda(T) d\lambda = \int_0^{\infty} \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left[ e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1 \right]} d\lambda \quad (2.9)$$

Resultando:

$$M(T) = \frac{2\pi^5 K^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 \quad (2.10)$$

$$\text{haciendo, } \sigma = \frac{2\pi^5 K^4}{15c^2 h^3} = 5.6697 \times 10^8 \frac{W}{m^2 K^4} \quad (2.11)$$

Donde:

M=Emitancia radiante (W/m<sup>2</sup>)

$\sigma$ = Constante de Stefan-Boltzman (5.6697x10<sup>8</sup> W/m<sup>2</sup>.K<sup>4</sup>)

T=Temperatura absoluta del cuerpo emisor (K)

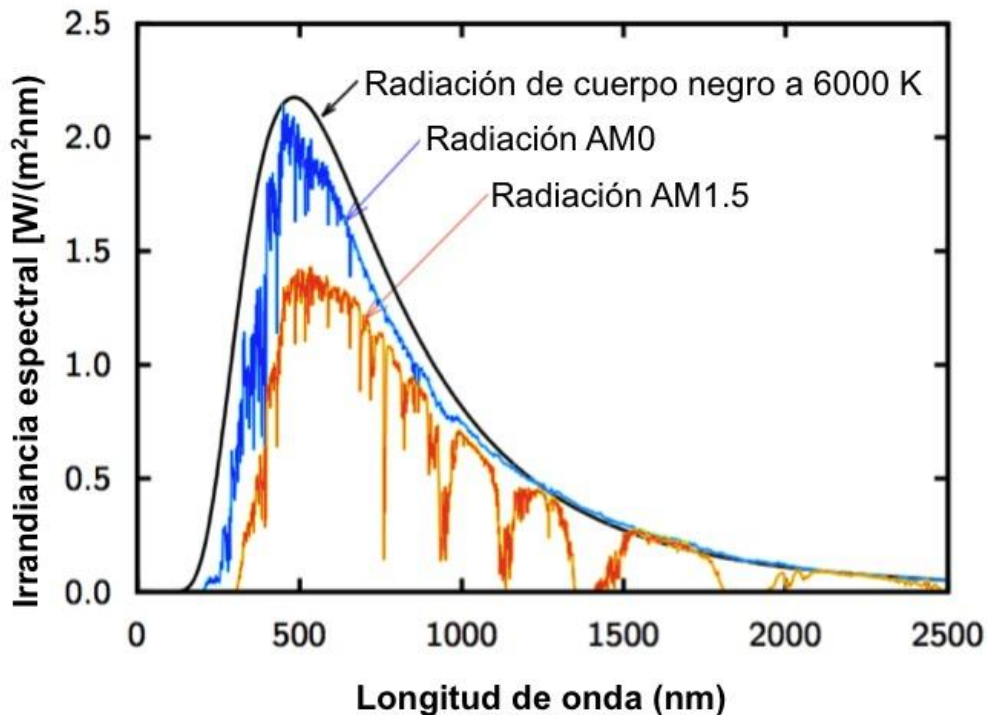
Con esto se concluye que la emitancia global de un objeto dependerá en gran medida de su temperatura, a cambios mínimos en su temperatura se observarán grandes variaciones en su emitancia radiativa.

#### **2.1.4 Radiación electromagnética solar**

El sol es clasificado como una estrella debido a que es un cuerpo que emite luz, es una esfera de gases calientes con diámetro de  $1.39 \times 10^9$  m. La temperatura de la fotosfera es cerca de 6000 K [63], calculada con el modelo radiativo del cuerpo negro. La temperatura estimada del centro es  $8 \times 10^6$  a  $40 \times 10^6$  K y su densidad es estimada 100 veces más que la del agua.

La luz solar está formada por un conjunto de radiaciones electromagnéticas que están agrupadas en rangos, a este conjunto se le llama espectro solar electromagnético. En la figura 7 se representa el espectro de radiación solar, conocida como la distribución espectral de radiación terrestre, donde es posible observar las diferentes longitudes de onda e intensidades a las cuales emite el sol. La radiación solar que llega a la tierra abarca de los 290 nanómetros a los 2500 nanómetros e incluye la energía directa y difusa. Las ondas electromagnéticas de alta frecuencia como el infrarrojo proporcionan calor y las ondas de baja frecuencia como el ultravioleta ayuda en el proceso de la fotosíntesis de las plantas, por mencionar algunos ejemplos. El rango visible (400-700 nm) es donde se encuentra la máxima emitancia radiativa. La intensidad y frecuencia del espectro solar sufre algunas alteraciones al a travesar la atmósfera. Esta longitud de trayecto puede ser aproximado por la relación de  $\frac{1}{\cos \alpha}$ ,  $\alpha$  es el ángulo formado entre la posición del cenit y la posición del sol. De acuerdo al diccionario de Oxford, cenit es la situación del Sol en el punto más alto de su elevación sobre el horizonte. A esto se le conoce como masa de aire. Una masa de aire 0, carece de sentido matemático, pero indica que la radiación es fuera de la atmósfera. Cuando  $\alpha = 60^\circ$ , su masa de aire es de 2 (AM2). Una masa de aire de 1.5 (AM1.5),

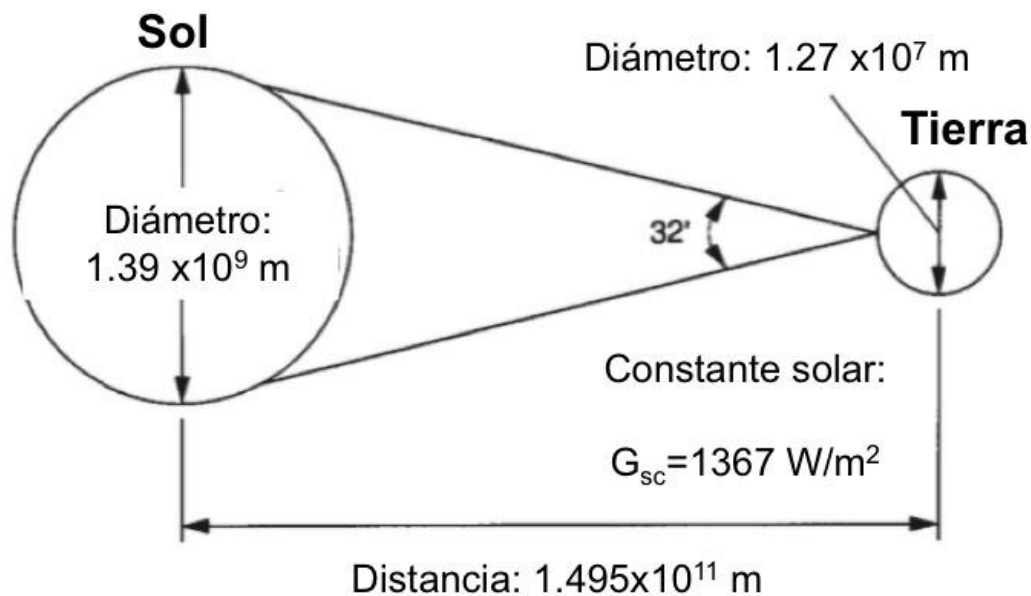
es cuando el sol está cerca de  $48.2^\circ$  del cenit. La intensidad solar total a AM1.5 es aproximadamente a  $1000 \text{ W/m}^2$  de potencia. La mayoría de las eficiencias de las celdas solares con aplicaciones terrestres son medidas a esa intensidad, este espectro incluye los rayos directos y la luz solar difusa y es también conocido como "1 sol".



**Figura 7:** Irradiancia espectral del cuerpo negro a 6000 K y a dos diferentes masas de aire (AM 0 y AM 1.5) [64].

En la figura 8 se observan algunas de las relaciones más importantes entre el sol y la tierra, las cuales ayudan a comprender otros conceptos importantes. Por ejemplo, el valor del diámetro del sol ( $1.39 \times 10^9 \text{ m}$ ) comparado con el de la tierra ( $1.27 \times 10^7 \text{ m}$ ) equivale a 110 veces más grande. El sol subtende un ángulo de  $32'$  y la distancia existente entre ellos es de  $1.495 \times 10^{11} \text{ m}$ . Resultado de esto, surge el término de constante solar ( $G_{sc}$ ), la cual se define como la energía que proviene

del sol por unidad de tiempo y por unidad de área recibida en una superficie perpendicular a la dirección de propagación de la radiación de la distancia promedio fuera de la atmósfera terrestre [60]. Con experimentos pasados fue posible conocer este valor, por ejemplo, las mediciones hechas sobre 3 vuelos de cohetes reportados por Duncan et al. (1982) [65], sugirió los valores de  $G_{sc}$  de 1367, 1372, 1374  $W/m^2$ . Sin embargo, el centro mundial de radiación (WRC, por sus siglas en inglés, World Radiation Center) adoptó el valor de 1367  $W/m^2$  con una incertidumbre del 1%.



**Figura 8:** Relaciones entre el sol y la tierra [60].

Sin embargo, la radiación solar que llega a la tierra ( $1367 \text{ W/m}^2$ ) al pasar por la atmósfera de la tierra es atenuada o reducida hasta un 30% por efectos de dispersión de partículas y por absorción de gases como oxígeno, ozono y otros [63]. Esta radiación por ende puede ser directa y difusa, cuando la radiación no es bloqueada se considera directa y difusa si se dispersa con las nubes y otras partículas. La radiación recibida también dependerá del espacio geográfico. Por ejemplo, para el caso de Temixco, Morelos la radiación solar que recibe por día es

de 12 h, 52 m. De estas casi 13 horas de radiación solar la irradiancia máxima ( $\approx 900 \text{ W/m}^2$ ) se produce en la hora solar local (12:00-13:30 horas) y que varía de acuerdo a las estaciones del año.

## **2.2 Principios básicos de semiconductores**

Para la comprensión del efecto fotovoltaico y otros conceptos afines a la fabricación y caracterización de las celdas solares, en este apartado se presentan conceptos básicos de semiconductores.

Clasificación de los materiales: Diversas son las formas de clasificar los materiales, una de ellas es en 5 principales grupos: 1) metales y aleaciones, los cuales poseen alta conductividad eléctrica, excelente formabilidad y resistencia a choques térmicos, por mencionar algunas propiedades; 2) cerámicos, éstos materiales se definen como materiales sólidos inorgánicos, pueden ser transparentes ópticamente, aislantes térmicos, etc.; 3) polímeros, son producidos por medio la técnica de polimerización que consiste en unir varios monómeros para formar grandes cadenas; sus principales propiedades es que se pueden moldear con facilidad (elásticos), pueden ser utilizados como aislantes eléctricos; 4) materiales compuestos, éstos combinan las propiedades de dos o más materiales para mejorar las propiedades que tiene por separado, un ejemplo son los plásticos reforzados con fibras de vidrio, el cemento, entre otros más. 5) semiconductores, se caracterizan por tener una conductividad eléctrica intermedia entre los materiales aislantes (cerámicos) y los conductores (metales). Este último grupo se considera uno de los más importantes debido a que sus propiedades pueden ser controladas fácilmente con la concentración de impurezas [66,67].

### 2.2.1 Teoría de bandas

Las propiedades inherentes de los semiconductores y materiales en general se derivan o dependen en gran medida de su arreglo atómico y las interacciones existentes entre sus átomos y moléculas. Por definición se dice que el átomo es la parte más pequeña de la materia, por sus vocablos griegos: “*a*” que significa sin y “*tomon*” división, es decir indivisible. El átomo se compone de protones, neutrones (núcleo) y electrones. Los únicos componentes con carga positiva y negativa son los protones y electrones, respectivamente. De acuerdo a la mecánica cuántica, los átomos poseen niveles de energía discretos cuando se encuentran aislados unos de otros. Sin embargo, un arreglo de diversos átomos puede ocasionar que éstos puedan traslaparse, formándose así bandas. En este arreglo de bandas, en algunos casos, los electrones pueden existir y en otras pueden estar prohibidos. Dependiendo de la distancia interatómica y del número de electrones de enlace, entre otros factores, pueden formarse distintos conjuntos de bandas que pueden estar llenas, vacías o haber separaciones entre bandas por zonas prohibidas o bandas prohibidas, formándose así bandas de valencia, bandas de conducción y bandas prohibidas.

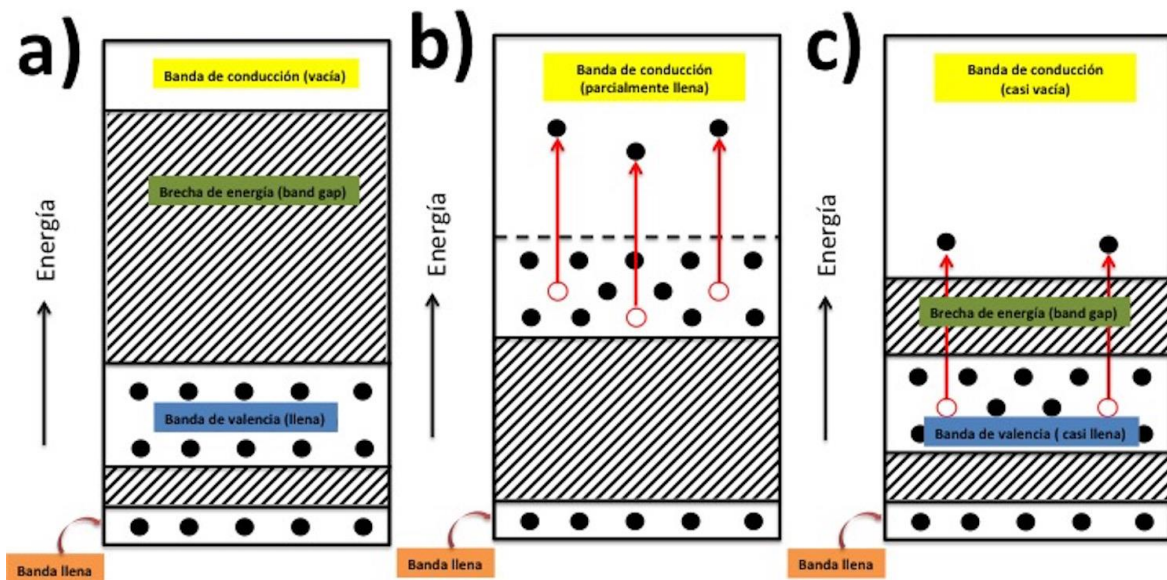
**Banda de valencia.** Es aquella banda que está ocupada por los electrones de valencia, es decir son aquellos que se encuentran en la última capa o también llamado nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica, si la banda se encuentra llena.

**Banda de conducción.** Se denomina banda de conducción al primer nivel energético excitado al que pueden tener acceso los electrones. Por ser una banda semivacía, los electrones tienen gran movilidad y son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

**Banda prohibida.** La banda prohibida o también llamada band gap, es aquella que representa la diferencia de energía existente entre el máximo de la banda de

valencia y el mínimo de la banda de conducción. El tamaño de la banda prohibida depende del material y tiene gran implicación en las aplicaciones que se le dará al material. Esta es generalmente medida en electronvoltios (eV) [68,69].

Por lo tanto, si se suministra la suficiente energía para excitar a los electrones, éstos podrán moverse de la banda de valencia a la banda de conducción y actuar como portadores de carga, produciendo de esta forma un flujo de carga (figura 9).



**Figura 9:** Diagrama de las bandas de energía para materiales tipo: a) aislante, b) conductor y c) semiconductor [69].

### 2.2.2 Unión p-n

Los materiales pueden ser dopados con impurezas donadoras y aceptoras de electrones y sus conducciones pueden ser por electrones (tipo n) y por huecos (tipo p). Se le conoce como unión p-n a la configuración de dispositivos semiconductores como diodos y transistores, conformada por materiales tipo P y

N. Para el caso de la generación del par electrón-hueco, se consideran dos casos: uno generado en el material  $n$  y otro en el material tipo  $p$ . Ambos casos se describen a continuación:

En el caso de crearse el par en la zona del material tipo  $n$ , este contribuirá con un electrón más a los portadores de carga mayoritarios y con un hueco más a los portadores de carga minoritarios. El hueco creado en la zona tipo  $n$ , no es estable ya que durante el proceso podría encontrarse con un electrón y recombinarse con este y de esta forma perder el par generado. En caso contrario, si el hueco consigue llegar cerca de la unión  $p$ - $n$ , el campo eléctrico lo arrastrará de la zona  $n$  a la zona  $p$ , donde se convertirá en un portador de carga mayoritario y de esta manera generar corriente eléctrica [64].

El segundo caso es cuando un par es generado en la zona  $p$  del material y del mismo modo que el caso anterior, se contribuirá a la generación de corriente eléctrica siempre y cuando el electrón no se recombine, llegue cerca de la unión  $p$ - $n$  y pueda ser arrastrado a la zona  $n$ . La diferencia de concentración entre electrones y huecos, entre ambas regiones, provoca un campo eléctrico permanente que se encarga de separar los electrones y huecos adicionales que aparecen cuando la celda es iluminada con la luz del sol. Es decir, se produce un desplazamiento de electrones y se crean más electrones móviles y más agujeros positivos. Si los dos tipos de materiales se conectan mediante un conductor, éstos fluyen de la capa donadora a la aceptadora, cerrando el circuito [70].



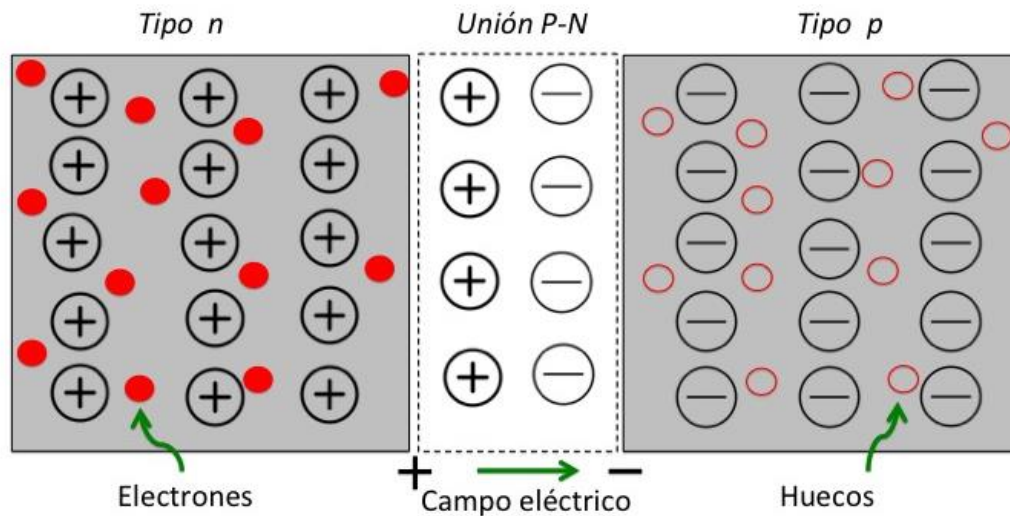


Figura 10: Esquema de la unión P-N [64].

### 2.3 Celda solar

Una celda solar es un dispositivo que convierte parte de la energía luminosa del sol directamente en electricidad. Están fabricadas con materiales semiconductores que producen un voltaje cuando la luz del sol incide sobre ellas. La luz está compuesta de fotones los cuales inciden sobre una celda o célula solar, éstos pueden ser reflejados o absorbidos. Los fotones absorbidos son los únicos que son capaces de producir energía eléctrica ya que generan un par electrón-hueco al poseer una mayor energía que la de la banda prohibida o *band gap*.

Para fabricar una celda solar los materiales p y n pueden ser depositados en un vidrio conductor, el cual es un vidrio con depósito de una capa transparente de un óxido conductor (TCO) tal como el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), esto con la finalidad de formar un excelente puente entre el material semiconductor y el circuito eléctrico externo. Al unir estos materiales (receptor y donador) los electrones remanentes tienden a migrar rápidamente del donador al receptor. Los huecos cerca de la

unión entre ambos materiales, se llenan con los electrones móviles cercanos y el flujo cesa. Finalmente los contactos eléctricos son el puente de conexión entre el material y la carga eléctrica externa.

### 2.3.1 Parámetros de medición de las celdas solares

Los parámetros fundamentales usados para medir el comportamiento de las celdas solares son la potencia máxima ( $P_m$ ), la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y el factor de llenado (FF). Estos parámetros se determinan en una curva I-V. La eficiencia puede ser calculada a partir de estos parámetros (figura 11).

**Potencia máxima.** La potencia máxima de la celda denominada  $P_m$ , es el valor máximo del producto IV. El valor de corriente y voltaje correspondiente al punto máximo de la celda se le denomina corriente ( $I_m$ ) y voltaje ( $V_m$ ) respectivamente.

$$P_m = I_m V_m \quad (2.12)$$

**Corriente a circuito abierto.** Se define como la máxima corriente generada por la celda solar ( $I_{sc}$ ). Es la corriente que fluye a través del circuito externo cuando los electrodos de la celda son corto-circuitadas. Esta dependerá de la densidad de fotones incidentes en la celda, que es determinada por la luz incidente, así como del área de la celda y de sus propiedades ópticas (absorción y reflexión).

**Voltaje a circuito abierto.** Es el voltaje máximo que genera la celda. Este voltaje se mide cuando no existe un circuito externo conectado a la celda. El  $V_{oc}$  depende de la densidad de corriente foto-generada y puede ser calculado de la ecuación 2.12, asumiendo que la corriente es cero.

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.13)$$

**Factor de llenado.** Se define como el cociente entre la potencia máxima y el producto de la corriente de corto-circuito y el voltaje de circuito abierto; este valor

sirve para visualizar la forma de la curva I-V. Esta relación es siempre menor que 1 y cuánto más se aproxime a la unidad su comportamiento es de tipo ideal.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{I_m V_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.14)$$

**Eficiencia.** La eficiencia de conversión ( $\eta$ ) se calcula de la relación entre la máxima energía extraída de la celda solar  $P_m$  y la energía solar total incidente  $P_{in}$  ( $1000 \text{ W/m}^2$ )

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2.15)$$

Donde:

$P_{max}$ = Potencia máxima

$I_m$ = Corriente de máxima potencia

$V_m$ = Voltaje de máxima potencia

$V_{oc}$ =Voltaje a circuito abierto

$k$ = Constante de Boltzmann

$T$ =Temperatura

$J_{ph}$ =Corriente fotogenerada

$J_0$ = Corriente de saturación

$P_{in}$ = Potencia inicial

$I_{sc}$  = Corriente de corto circuito

$V_{oc}$ = Voltaje de circuito abierto

$FF$  = Factor de forma o factor de llenado

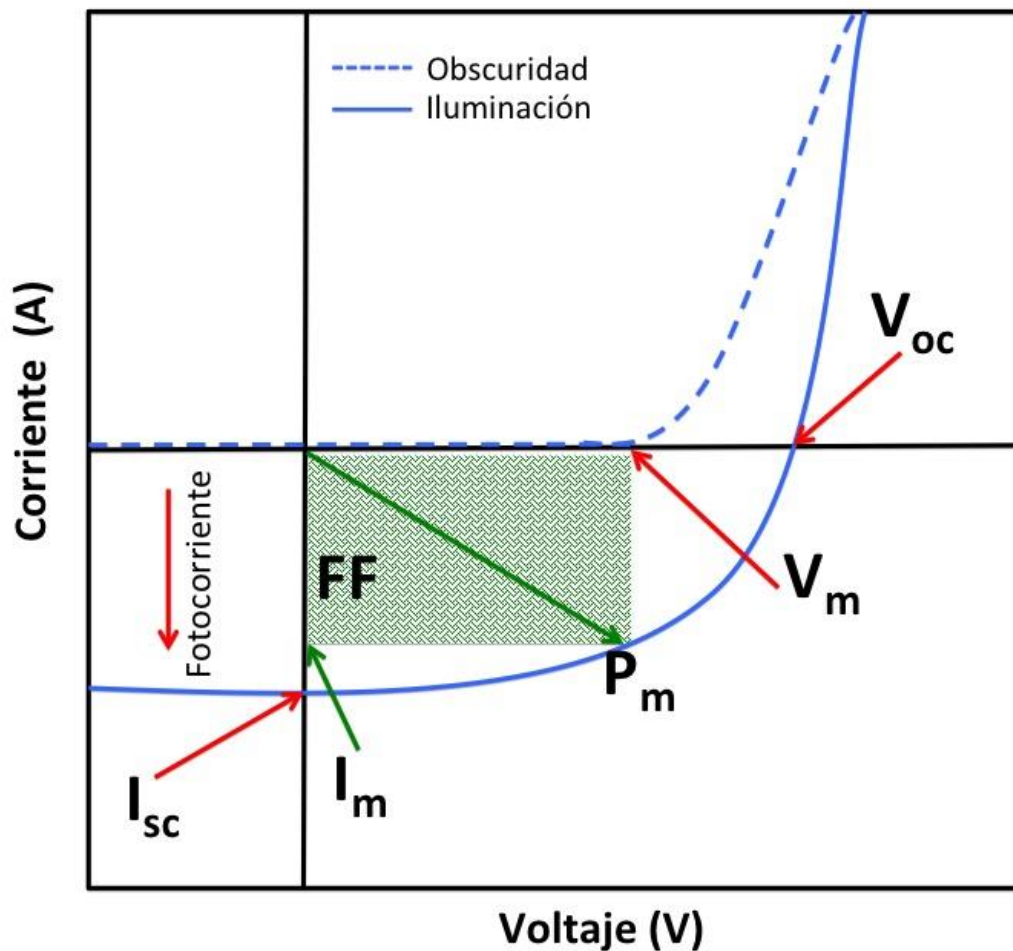


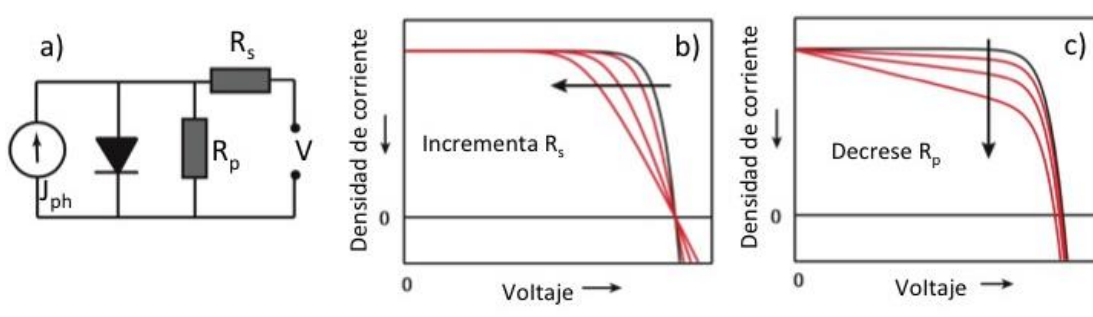
Figura 11: Parámetros fotovoltaicos de una celda solar.

Una aproximación simple de la curva I-V puede ser descrita con la ecuación del diodo ideal (2.15), donde  $J_{ph}$  es la fotocorriente generada,  $J_{sat}$  es la corriente de saturación,  $e$  es la carga elemental,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. Además, existen las resistencias en serie ( $R_s$ ) y resistencias en paralelo ( $R_p$ ) que pueden ser añadidas al circuito para poder calcular las pérdidas resistivas.

$$J = J_{ph} - J_{sat} \left( \exp \frac{eV}{kT} - 1 \right) \quad (2.16)$$

Añadiendo las  $R_s$  y  $R_p$  a la ecuación 2.15 se presenta de la siguiente manera:

$$J = J_{ph} - J_{sat} \left( \exp \frac{e(V + JR_s)}{mkT} - 1 \right) + \frac{V + JR_s}{R_p} \quad (2.17)$$



**Figura 12:** a) Circuito equivalente de la celda solar, Influencia del b) incremento de la  $R_s$  y decremento de la  $R_p$  en una curva  $J$ - $V$  de una celda solar [71].

**Eficiencia cuántica Externa.** La eficiencia cuántica externa (EQE) se refiere al porcentaje de electrones que se mueven de la banda de valencia a la de conducción por fotón incidente. La EQE se define como:

$$EQE = \frac{\text{Número de electrones}}{\text{Número de fotones}} = \frac{hcR}{\lambda q} \quad (2.18)$$

Donde:

$h$  = constante de Planck

$c$  = velocidad de la luz

$R$  = responsividad

$\lambda$  = longitud de onda

$q$  = carga del electrón

$$\text{Responsividad} = \frac{I_{cc}}{P} \quad (2.19)$$

Donde:

$I_{cc}$ = la corriente (A) en corto circuito de la celda solar

P=Potencia de luz (W) que incide sobre ella.

#### **2.4 Generaciones de celdas solares: Tercera generación**

El desarrollo de celdas solares se ha clasificado principalmente en tres generaciones. La primera generación (1G) se basa principalmente en celdas solares de silicio, las cuales incluyen: a) celdas monocristalinas (oblea completa es un solo cristal), b) Celdas multicristalinas (oblea con granos cristalinos). Este tipo de celdas se producen en obleas, cada oblea puede proveer de 2-3 watts. Las obleas monocristalinas poseen mayor eficiencia. Sin embargo, la producción de celdas multicristalinas es más fácil, económica y este tipo de generación sigue actualmente dominando el mercado (figura 13).

La segunda generación, incluye a las celdas que lograron reducir el costo al utilizar materiales de película delgada. Estas incluyen materiales como el silicio amorfo (a-Si), cobre indio galio selenio (CIGS & CIS), telurio de cadmio (CdTe). Estas celdas son de bajo costo, flexibles, de bajo peso, sin embargo, su eficiencia no es comparable con las celdas de la primera generación (tabla 1). Este tipo de celdas se aplica más comúnmente en ventanas, coches, integración de edificios y pueden ser producidas en áreas de hasta 6 m<sup>2</sup>. La tercera generación considera a las celdas de nanocristales, fotoelectroquímicas (PEC), celdas poliméricas, celdas híbridas y celdas de tinte. Sus ventajas radican en el bajo costo y su fácil fabricación. La tercera generación ha surgido como una opción novedosa en el campo de la tecnología fotovoltaica por su rápido crecimiento, eficiencias que pueden competir contra la primera generación y su relativo bajo costo de fabricación [72].

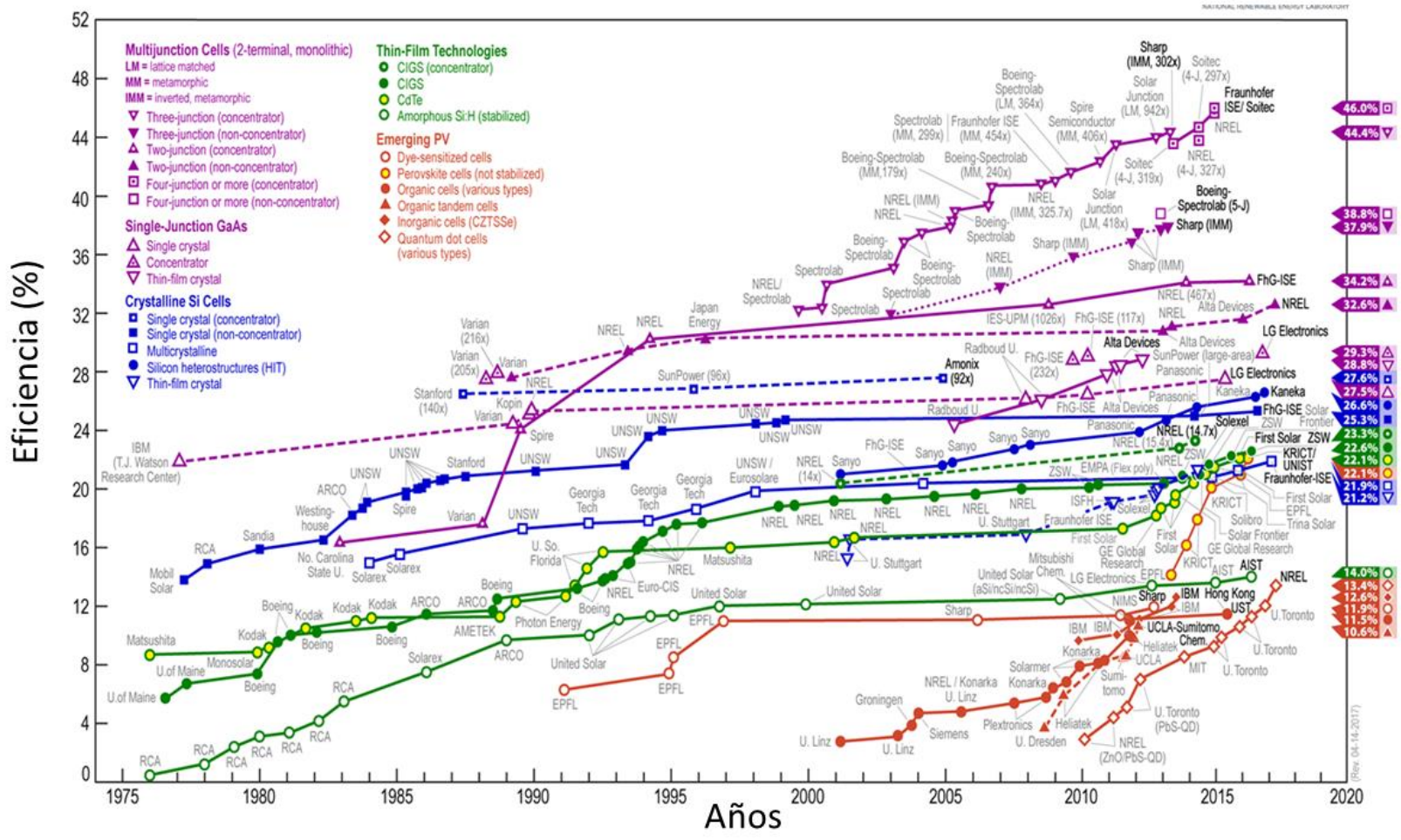


Figura 13: Mejores eficiencias en celdas solares a lo largo de los años [73]

| <b>Tipo de celda solar</b>             | <b>Eficiencia</b> | <b>Laboratorio/Instituto</b> |
|--|-------------------|------------------------------|
| Concentración<br>(4 uniones o más)     | 46.0%             | Fraunhofer ISE/Soitec        |
| Concentración<br>(3 uniones o más)     | 44.4%             | Sharp (IMM, 302x)            |
| Sin-Concentración<br>(4 uniones o más) | 38.8%             | Boeing-Spectrolab (5-J)      |
| Mono cristal (concentrador)            | 27.6%             | LG Electronics               |
| Silicio heteroestructura (HIT)         | 26.6%             | Kaneka                       |
| Mono cristal (sin-concentrador)        | 25.8%             | Fraunhofer-ISE               |
| CIGS (Concentrador)                    | 23.3%             | NREL (14.7x)                 |
| Perovskita (no estabilizada)           | 22.7%             | KRICT                        |
| CIGS                                   | 22.6%             | ZSW                          |
| CdTe                                   | 22.1%             | First Solar                  |
| Puntos Cuánticos                       | 13.4%             | NREL                         |
| Celdas Inorgánicas (CZTSSe)            | 12.6%             | IBM                          |
| DSSC                                   | 11.9%             | Sharp                        |

**Tabla 1:** Mejores eficiencias de diferentes tipos de celdas [73].

La tercera generación fotovoltaica como ya se mencionó ha centrado sus esfuerzos en reducir el costo de la energía de su precio actual de \$1 dólar/W a menos \$0.20/W, manteniendo las ventajas económicas y de costo ambiental del depósito de las técnicas de película delgada. Generalmente esta generación incluye las celdas que no utilizan silicio monocristalino o policristalino como las denominadas celdas orgánicas (ejemplos: moléculas pequeñas & poliméricas),



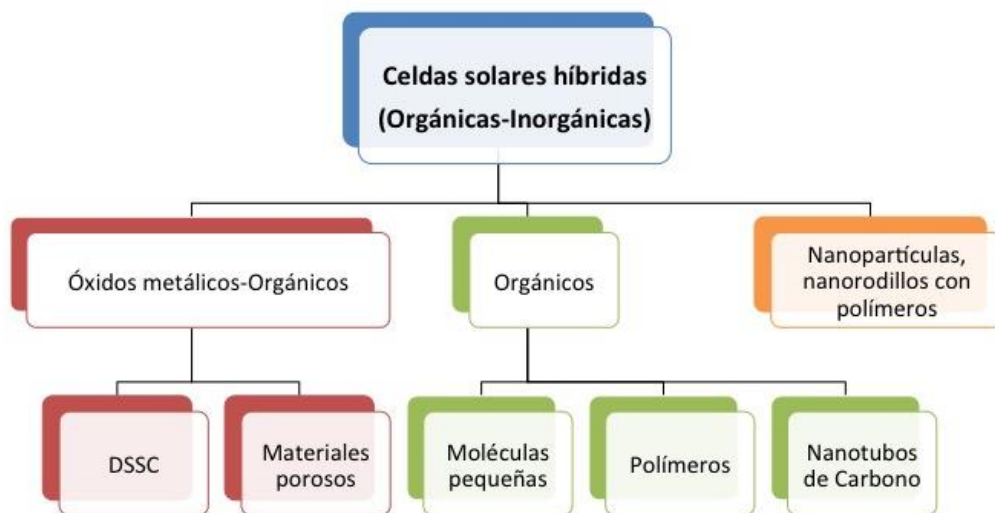
tinte, híbridas, *tándem*, etc. por mencionar algunas [71]. A continuación, se detallan algunas de ellas:

**Celdas de tinte, Grätzel o DSSC.** Por sus siglas en inglés, *Dye Sensitized Solar Cell*) fueron construidas por primera vez en 1991 [74] con una eficiencia de 7%. Una celda de tinte típica está compuesta por: 1) fotoánodo, que consiste de i) un vidrio transparente cubierto con una capa conductora que permite el paso de la luz y del transporte de electrones, ii) una capa mesoporosa, usualmente se utiliza  $\text{TiO}_2$  u  $\text{ZnO}$  y que sirve como capa transportadora de electrones, iii) una capa de un tinte que sea absorbido por la capa mesoporosa y que pueda capturar la luz solar; 2) un electrolito redox y 3) un cátodo con depósito de platino para colectar los electrones generados [75]. Aun cuando su proceso de fabricación es sencillo, esta tecnología no ha logrado tener grandes avances, ya que el porcentaje récord de eficiencia es del 11.9% desde el año 2012. Además, este tipo de celdas presenta algunas desventajas, principalmente por el electrolito, ya que puede filtrarse/gotearse y en muchas ocasiones este resulta ser contaminante. Una forma de solucionar este problema es la propuesta de utilizar semiconductores inorgánicos y materiales transportadores de huecos en estado sólido para desarrollar celdas sensibilizadas con semiconductores (SSSC's) [68].

**Celdas orgánicas o poliméricas.** Tienen sus antecedentes desde el año de 1977 cuando Shirawaka, H. et al, reportaron la conductividad eléctrica del poliacetileno [76]. Pero fue hasta en 1992 que Sariciftci reportó la primera celda polimérica fabricada de una heterounión bicapa de polímero/fulereno conjugado con una eficiencia del 0.04% [77], desde entonces y hasta la fecha estas celdas tienen el récord del 13% [73].

**Híbridas.** Híbrido se refiere a la unión de dos o más componentes que pueden ser diferentes en química, en nivel molecular o se pueden obtener al ser simplemente unidas a través de interacciones de tipo covalentes, iónicos o puentes de hidrógeno. Las celdas híbridas son aquellas que combinan las propiedades de

materiales orgánicos e inorgánicos y que al hacerlo pueden explotar las ventajas características de los materiales poliméricos y semiconductores potenciando propiedades que pueden mejorar drásticamente la eficiencia de dichas celdas como movilidad del electrón, área superficial, tamaño de partícula, brecha de energía y estabilidad química-física, etc., por mencionar algunas. Las celdas híbridas pueden ser clasificadas de acuerdo a su naturaleza orgánica-inorgánica y la morfología de los dispositivos resultantes [78]. La figura 14 ilustra el enunciado anterior.



**Figura 14:** Clasificación de celdas híbridas [78].

Un caso particular de celdas híbridas que ha llamado la atención en los últimos años son las celdas de perovskita las cuales combinan las ventajas de los materiales orgánicos e inorgánicos. Su uso ha crecido en los últimos años por su rápido incremento de eficiencia de 3.8% a 22.1% (figura 15) desde el primer reporte en el año 2008 y en menos de 10 años se ha colocado como un remplazo sólido para las celdas de primera generación [79].

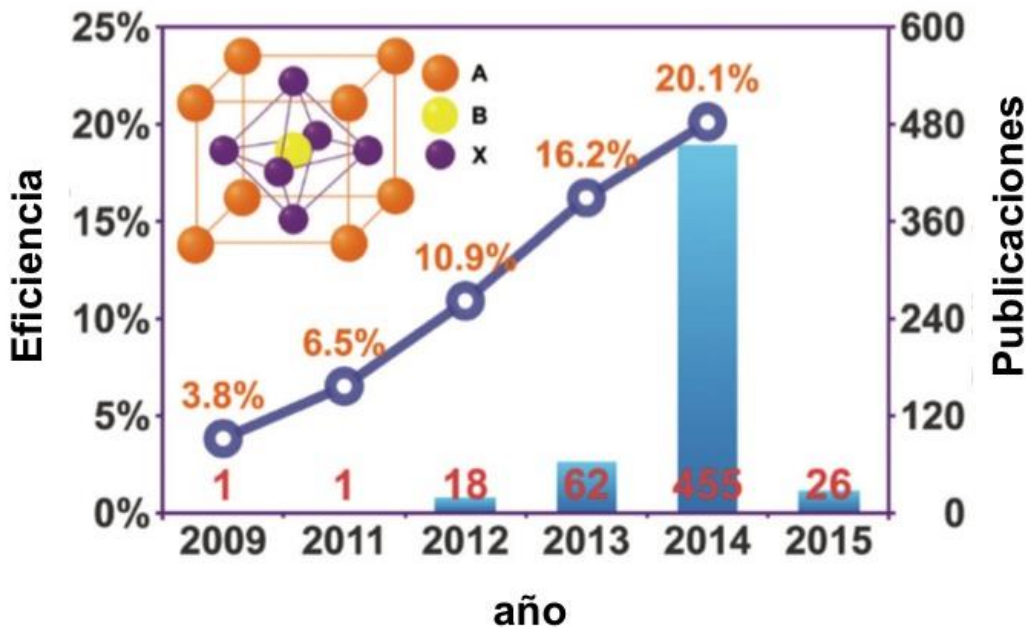


Figura 15: Eficiencias de las celdas de perovskita a lo largo de los años [80].

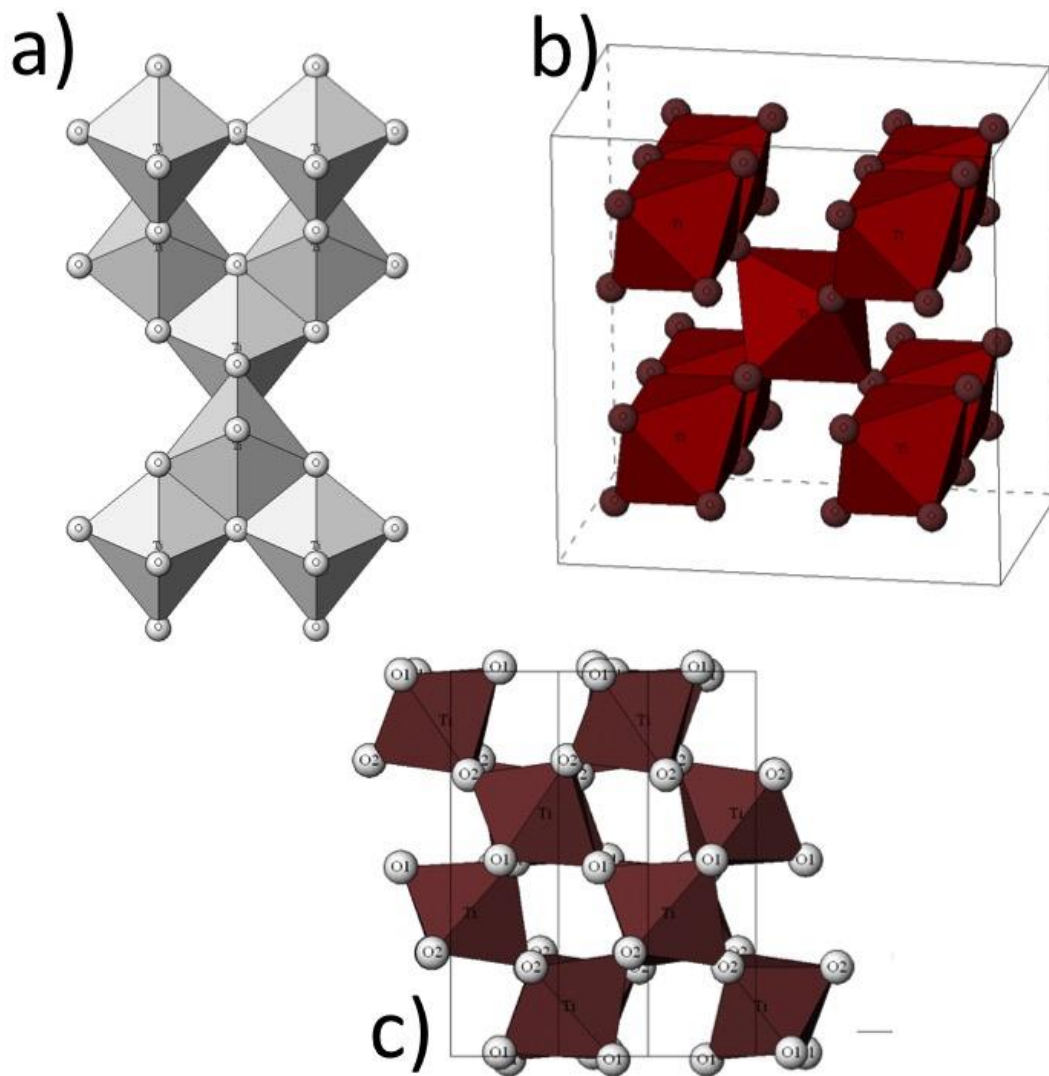
A continuación, en los siguientes apartados (2.5-2.7) se presenta mayor información sobre los materiales de mayor interés para el desarrollo de este proyecto de investigación.

## 2.5 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material químicamente estable, no tóxico, biocompatible y de bajo costo. Es transparente en el visible y tiene un alto índice de refracción ( $n=2.54$ ) y como consecuencia una baja absorción. El  $\text{TiO}_2$  existe principalmente entre tres fases estables, las cuales son: anatasa, brookita y rutilo. En las tres fases los átomos de  $\text{Ti}^{4+}$  están coordinados con seis átomos de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) formando un octaedro  $\text{TiO}_6$ . La anatasa está formada de vértices que comparten octaedros que forman planos (001) y que resultan en una estructura tetragonal. El rutilo comparte los bordes de los planos (001) y también posee una

estructura tetragonal. La brookita comparte esquinas y bordes y tiene una estructura ortorrómbica (figura 16).

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido de metal semiconductor tipo  $n$ , debido a vacancias de oxígeno, exhibe una brecha amplia de energía de 3.2 eV para la anatasa, 3.0 para rutilo y  $\approx 3.0$  para la brookita. La fase rutilo es la más estable, sin embargo, la anatasa es meta-estable a temperatura ambiente y se transforma irreversiblemente en rutilo en temperaturas que van de los 400-1200 °C dependiendo de las condiciones de síntesis. La fase cristalina rutilo es preferida para aplicaciones ópticas por su alto índice de refracción y la anatasa para aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas por su mayor índice de movilidad (tabla 2) y su baja recombinación de pares electrón-hueco.



**Figura 16:** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita [81].

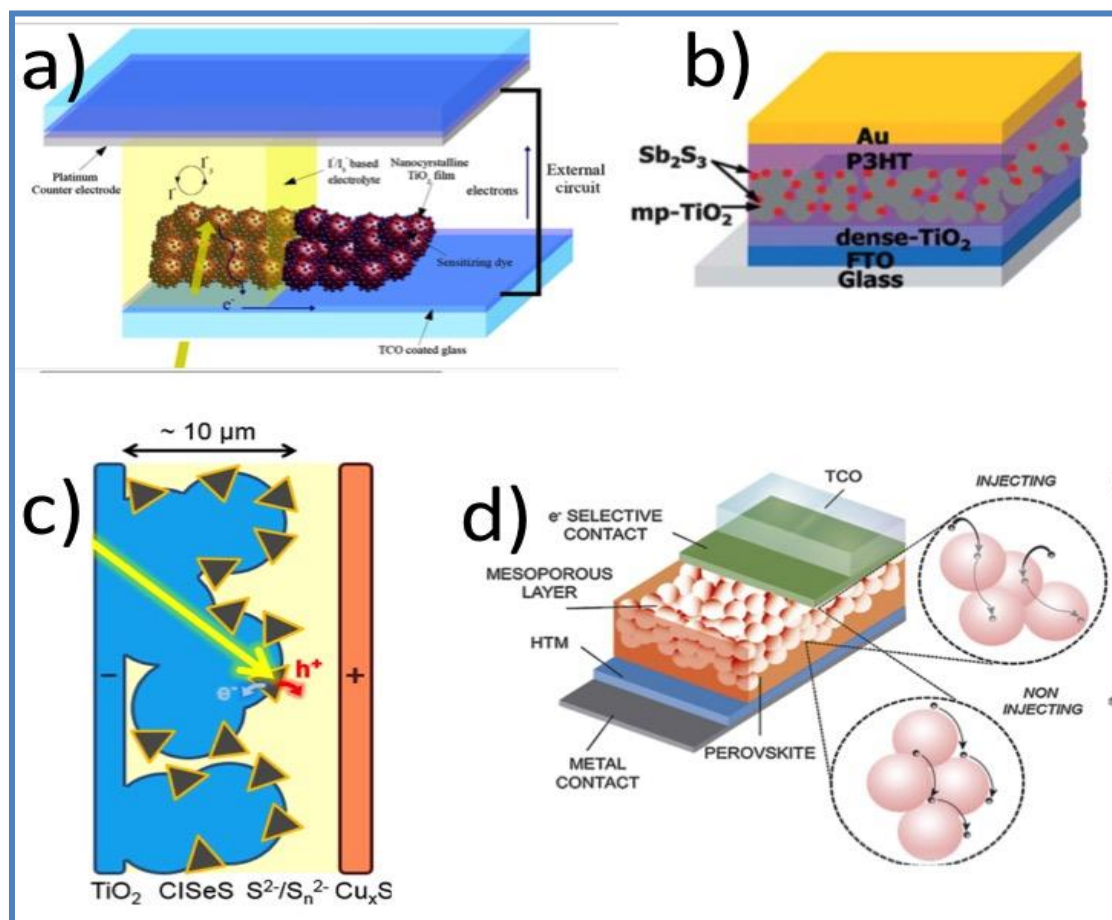
La banda de valencia (BV) del  $\text{TiO}_2$  consiste en estados O  $2p$  y la banda de conducción (BC) está formada por Ti  $3d$  [82]. El  $\text{TiO}_2$  posee una alta resistividad de  $\approx 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  [83] y una conductividad eléctrica de  $10^{-10}$ - $10^{-13} \text{ S/cm}$ .

| Propiedades  | Anatasa          | Rutilo           |
|--|------------------|------------------|
| Peso molecular (g/mol)                                 | 79.88            | 79.88            |
| Punto de fusión (°C)                                   | 1825             | 1825             |
| Punto de ebullición (°C)                               | 2500-3000        | 2500-3000        |
| Absorción de la luz (nm)                               | <390             | <415             |
| Índice de refracción                                   | 2.55             | 2.75             |
| Constante dieléctrica                                  | 31               | 114              |
| Constantes de red (Å)                                  | a=3.78<br>c=9.52 | a=4.59<br>c=2.96 |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )                          | 3.79             | 4.13             |
| Movilidad a temperatura ambiente (cm <sup>2</sup> /vs) | 15               | 0.1-1            |

**Tabla 2:** Propiedades físicas y estructurales de TiO<sub>2</sub> (anatasa y rutilo) [84,85].

El uso del TiO<sub>2</sub> tiene un variado rango de aplicaciones como fotocatalisis, censado de gases, dispositivos electro-cromáticos, recubrimientos anticorrosivos y fotovoltaicos por mencionar algunas. En el caso de la investigación fotovoltaica el TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente estudiado por su fácil síntesis, bajo costo de fabricación y gran área superficial, por mencionar algunas. Esto debido a que el TiO<sub>2</sub> puede funcionar como aceptor de electrones o como soporte para el absorbedor de luz.

Aun cuando el uso del TiO<sub>2</sub> en aplicaciones fotovoltaicas se ha hecho extensivo dentro de la comunidad científica, ésta se ha enfocado principalmente en celdas de tinte (DSSC), celdas híbridas (poliméricas/inorgánicas), celdas de puntos cuánticos (QDSC's), celdas inorgánicas de estado sólido y celdas de perovskita. Por esta razón en este proyecto se investigó el uso de capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-mp) en celdas sensibilizadas con puntos cuánticos en estado sólido y de perovskita (figura 17).



**Figura 17:** Ejemplos de celdas solares con capas de  $\text{TiO}_2$ : a) DSSC [86], b) híbrida [87], c) puntos cuánticos [88] y d) perovskita [89].

## 2.6 Técnica de síntesis y depósito del $\text{TiO}_2$ -mp

### 2.6.1 Sol gel

Se han obtenido diversas morfologías del  $\text{TiO}_2$  como nanotubos, nanorodillos, fibras, nanopartículas, mesoporos, etc. Sus propiedades dependen en gran medida del método de preparación utilizado [90] y esto ayudará a determinar la morfología, la cristalinidad y el tamaño de cristal entre otras más. Algunas técnicas de síntesis utilizadas son: precipitación, hidrotermal, rocío pirolítico y sol-gel, por mencionar algunas. Sin embargo, el sol-gel una de las técnicas más usadas

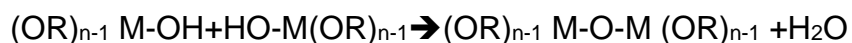
debido a las ventajas que posee sobre las demás, como homogeneidad a nivel molecular, fácil control de la composición, temperatura ambiente o bajas temperaturas de síntesis, buena adherencia y bajo costo ya que no son necesarios equipos especializados [91,92].

El proceso de sol gel se clasifica en procedimientos suaves de síntesis, este consiste en que, a partir de precursores moleculares, como alcóxidos metálicos (isopropóxido, sec-butóxido y etóxido) o sales orgánicas (nitratos y cloruros) y solventes como agua y/o alcoholes se forma un esqueleto del óxido por medio de reacciones de hidrólisis (hidroxilación) y polimerización.

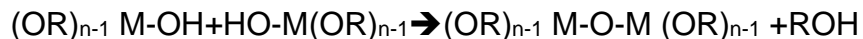
La primera etapa es la hidrólisis del alcóxido, ésta puede ser catalizada por un ácido o una base. Los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando parcial o totalmente a los ligandos del alcóxido, produciendo liberación de moléculas de alcohol.



Después se da la condensación. En este proceso se presenta la polimerización por medio del enlace covalente entre los grupos M-O-M, originando la formación de la red estructural del material [93,94].



ó



Este tipo de síntesis no solo tiene la característica de obtener un óxido metálico (TiO<sub>2</sub>) sino también de tener un arreglo predefinido (mesoporoso), para lograr este objetivo se incorpora en la síntesis un surfactante, por sus siglas en inglés SURFace ACTive AgeNTS (figura 18), se define como moléculas anfifílicas que se constituyen por una parte hidrofílica y otra hidrofóbica [95,96]. Estas moléculas anfifílicas tienden a emigrar a la superficie o hacia las interfaces, lo que provoca



que puedan modificar la tensión superficial o interfacial. La palabra surfactante al no tener una traducción se usa en español el término de tensoactivo. La parte hidrofílica se le denomina “cabeza polar” y la parte hidrofoba como “cola hidrofóbica”.

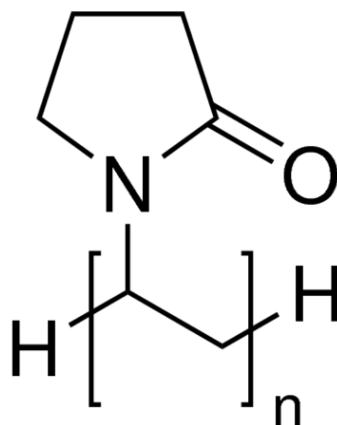
De acuerdo con las características de la parte hidrofílica que los forman (cabeza polar) los surfactantes se clasifican en iónicos, neutros o no-iónicos y zwitteriónicos

**Iónico:** La cabeza polar libera iones al formar soluciones. Si el contraión es catión el surfactante es aniónico (Dodecil sulfato de sodio), caso contrario si el contraión es iónico el surfactante es catiónico (bromuro de cetil-trimetil-amonio).

**Neutro o no iónicos:** La cabeza polar es neutra y no libera iones al formar soluciones.

**Zwitteriónico:** La cabeza polar puede adquirir carga eléctrica dependiendo del pH del solvente. Un ejemplo es el óxido de tetradecil-dimetilamino [96].

Dentro de la gama de tensoactivos que existen, en esta síntesis se utilizó el surfactante polivinilpirrolidona, el cual es un surfactante polimérico sintético no-iónico.



**Figura 18:** Fórmula de la polivinilpirrolidona (PVP).

Es crucial tener una síntesis controlada del dióxido de titanio. Los parámetros a controlar para una síntesis de dióxido de titanio mesoporoso por la técnica de sol-gel son: concentración del alcóxido de titanio (precursor), el pH de la solución, el surfactante y el solvente utilizado. La concentración del sol se puede controlar por medio de la evaporación del solvente. En el capítulo 3 se presentan los detalles de la experimentación para obtener el  $\text{TiO}_2$ -mp.

Al obtener la solución precursora otro paso importante es tomar en cuenta el método de depósito a utilizar, algunos de los métodos que se han utilizado son: dip coating, spin coating, spray coating, roll coating.

### **2.6.2 Spin-coating**

Es un método fácil y sencillo para producir películas homogéneas mediante soluciones. Consta de depositar la solución precursora del material sobre un sustrato, éste se giró a una velocidad predeterminada y la solución se deposita debido a la fuerza centrífuga. Tiene principalmente cuatro fases consecutivas y diferenciadas durante el proceso:

Deposición. Esta fase tiene que ver con la solución dispensada sobre el sustrato, este proceso puede ser de dos tipos: dinámico o estático. El dinámico consiste en que la solución se deposita cuando el sustrato está en movimiento, caso contrario es lo que sucede en el de tipo estático. La solución precursora se deposita en el centro del sustrato para obtener un depósito lo más homogéneo posible. Es importante también tener en consideración la viscosidad de la solución, así como la cantidad a depositar, ya que una cantidad excesiva terminará en cubrir todo el sustrato y por consecuencia se obtendrá un depósito irregular.

Spin-up. Comprende desde el depósito en el sustrato hasta la programación del equipo y cuando éste alcanza la velocidad deseada de una manera uniformemente acelerada debido a las fuerzas rotacionales involucradas, éstas transfieren el líquido o la solución sobre el sustrato cubriéndolo total o parcialmente y se obtiene un espesor inicial.

Spin-off. En esta etapa el *spin-coater* alcanza la velocidad de giro y el sustrato se encuentra rotando de forma constante por el tiempo deseado programado, ocurriendo un adelgazamiento en la película. Si la velocidad de giro aumenta, la fuerza centrífuga también y más delgado será el espesor.

Evaporación. Consiste en que parte de los solventes utilizados en la solución precursora se evaporan. Esto provoca que el espesor de las películas pueda variar de un solvente a otro [97].

En la figura 19 se pueden apreciar las 4 etapas del proceso de spin-coating.

La homogeneidad y el espesor de las películas son factores fundamentales para la calidad en las muestras obtenidas. Analizar de manera matemática por ejemplo el espesor es un tema complejo, porque se debe tener en cuenta la evaporación del solvente usado, la viscosidad o reología del fluido, entre otros factores más. Sin embargo, Meyerhofer junto con las aportaciones de Bornside, Macosko y Scriven formularon una ecuación [98]:

$$hf = (1 - x_1^0) \left[ \left[ \frac{3n_0}{2\rho\omega^2} \right] k(x_1^0 - x_{1\infty}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.20)$$

Donde:

$h_f$  = espesor final

$x_1^0$  = fracción de masa inicial del solvente

$n_0$  = viscosidad inicial de la solución

$\rho$  = densidad del flujo

$\omega$ = velocidad angular

$k^1$ = coeficiente de transferencia de masa

$x_{1\infty}$ = fracción de masa del solvente en el equilibrio

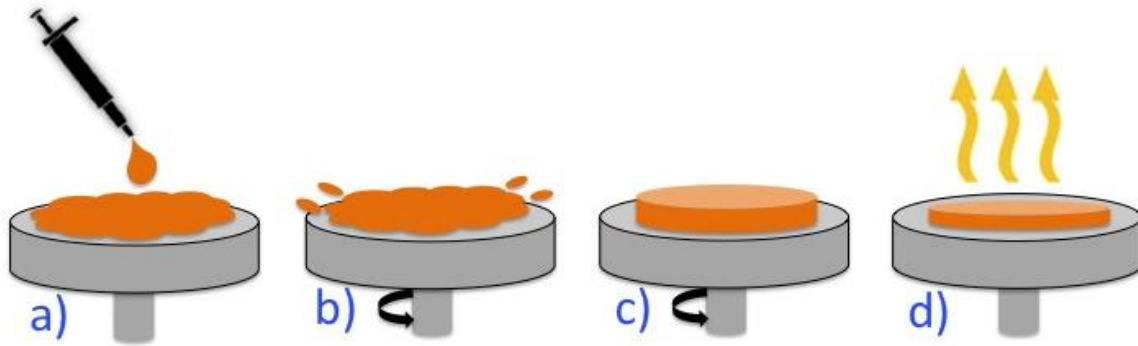


Figura 19: Etapas del proceso de spin-coating [99].

## 2.7 Celdas sensibilizadas con puntos cuánticos en estado sólido

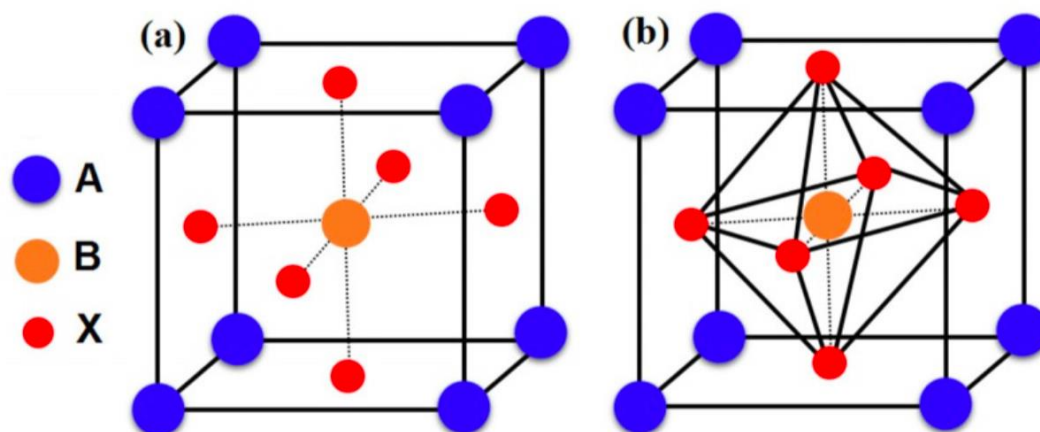
Desde décadas atrás, se han intensificado los esfuerzos para poder encontrar nuevos materiales que puedan ser utilizados en el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas y que puedan ser utilizados como sustitutos para las tecnologías basadas en silicio. Entre las nuevas estructuras fotovoltaicas desarrolladas, las celdas de nanopartículas de semiconductores (incluidas las de puntos cuánticos) han logrado una gran atención por sus propiedades únicas, como un alto coeficiente de absorción, una brecha de energía óptima de fácil obtención, una alta movilidad de portadores y estabilidad. Diversos dispositivos se han fabricado de celdas sensibilizadas de calcogenuros con metales inorgánicos como CdS, PbS, HgTe, CuInTe(Se) y  $Sb_2S_3$  [100]. Dentro de estos materiales el  $Sb_2S_3$  ha demostrado ser un sensibilizador muy usado debido a su brecha de energía de entre 1.5-1.8 eV, alta absorción óptica ( $>10^5\text{cm}^{-1}$  en la región del visible) y sus características amigables con el medio ambiente. Sin, embargo el  $Sb_2S_3$  posee algunas limitaciones eléctricas como baja difusión y alta recombinación de las cargas fotogeneradas tanto en la estructura como en la superficie, lo cual limita su uso en aplicaciones de celdas solares [101]. Una manera de resolver estos

problemas, es la implementación de un material transportador de huecos (HTM) entre el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y el contacto trasero. Aunque la gran mayoría de los HTM son orgánicos y éstos se pueden degradar rápidamente bajo radiación de luz UV, limitando su uso en continuo en radiación solar. Otra estrategia implementada para poder reducir la recombinación ha sido poder mejorar la conductividad intrínseca del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , lo cual se puede hacer con el dopado del absorbedor o con la formación de una solución sólida entre el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ) [102]. En la literatura existen pocas publicaciones que han reportado la síntesis de este material para celdas sensibilizadas con semiconductores (SSSCs). Cabe resaltar los resultados obtenidos por Choi et al., [103] el cual reportó el seleniuro sulfuro de antimonio mediante el depósito de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  por spin-coating, seguido del depósito químico de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y después un tratamiento térmico de ambos materiales en atmósfera de argón para obtener finalmente ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ) obteniendo un 7.5% de eficiencia sobre  $50 \text{ mW/cm}^2$  de iluminación. Otros grupos de investigación han obtenido el seleniuro sulfuro de antimonio por depósito químico y evaporación térmica, usando una metodología simple de depósito del ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ). Éste se obtiene directamente de la solución química a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , la cual contiene fuentes de iones de Sb, S y Se. El precipitado no fue depositado, fue colectado y horneado, para después ser utilizado como fuente de depósito por evaporación térmica. Obteniendo celdas solares con 2.7 y 3.5% de eficiencia. Estos trabajos indican que existe un gran potencial emergente en celdas de este tipo. Por esta y otras razones más se presenta un estudio de este tipo de celdas con  $\text{TiO}_2$ -mp.

## 2.8 Celdas de perovskita

El término de perovskita se refiere a la estructura cristalina del titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), fue descubierta por el mineralogista alemán Gustav Rose en 1839 y fue llamada así en honor al mineralogista Count Lev Perovski [104]. En la actualidad perovskita se refiere a los compuestos que cumplen una fórmula general de  $\text{ABX}_3$ ,

A y B son cationes con diferente tamaño y X es un anión. En el caso de las perovskitas de haluros organometálicos “A” es un catión orgánico ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ ), “M” es un catión metálico divalente ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) y “X” es un anión haluro monovalente ( $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). En la figura 20 se observa la estructura ideal de una perovskita con  $\text{ABX}_3$ , la cual tiene una celda unitaria cúbica, los átomos en las esquinas de la celda unitaria son los de “A”, el átomo del centro corresponde a “B” y los átomos en las caras de la celda son los de “X”. Los átomos del catión “B” forman un octaedro con los 6 aniones “X” más cercanos y el catión A forma está rodeado por 12 aniones “X”.



**Figura 20:** Esquema de una perovskita ideal: a) posición de los átomos y b) formación del octaedro  $\text{BX}_6$  [105].

Las perovskitas tienen gran interés básico y tecnológico. Sus estructuras tienen propiedades que van de ser aislantes hasta metálicas. Las publicaciones sobre este tema van en aumento y su principal aplicación es en materiales fotovoltaicos. Debido a las propiedades que presenta y que pueden ajustarse con síntesis química, se han aplicado en celdas de tipo: tinte, mesoscópicas, planares de heterounión y libres de materiales transportadores hueco/electrón. Sin embargo, las configuraciones que han sido más estudiadas son los de tipo planares (*ausencia de una película mesoporosa*) y las mesoscópicas (*película*

mesoporosa). Aun cuando ambas han presentado excelentes eficiencias, es la configuración mesoscópica la que posee la mayor eficiencia reportada [106]. Este tipo de configuración generalmente se compone de: a) un sustrato conductor, b) una capa compacta bloqueadora de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) u óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), c) una capa transportadora de electrones (ETL) hecha de películas mesoporosas de óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), d) una capa transportadora de huecos (HTL) con materiales inorgánicos ( $\text{CuSCN}$ ), polímeros [poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl, P3HT)] o moléculas pequeñas [2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene, Spiro-MeOTAD] y como parte final del dispositivo, e) contactos de oro, carbón o plata.

El  $\text{TiO}_2$  es uno de los materiales por excelencia más estudiados en la estructura mesoscópica de perovskita debido a sus propiedades estructurales como su cristalinidad, tamaño de poro, espesor, tamaño de cristal, porosidad, rugosidad entre otras más [107].

Por las razones mencionadas anteriormente se propuso en este trabajo de investigación el estudio de capas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  en dos estructuras diferentes de celdas solares: 1) Celdas sensibilizadas de puntos cuánticos de CdS con  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  como absorbedor de luz, debido a su gran potencial y su casi nula explotación científica. 2) Celdas de perovskitas con diferentes estructuras de  $\text{TiO}_2$  mesoporosas variando el surfactante, tiempos de tratamiento térmico y diferentes transportadores de huecos.

---

## Capítulo 3: Metodología

---

### 3.1 Dióxido de titanio mesoporoso (TiO<sub>2</sub>-mp)

Para la obtención de la solución precursora de dióxido de titanio mesoporoso (TiO<sub>2</sub>-mp) se utilizaron diversos materiales los cuales se enlistan a continuación:

Materiales:

- Tetraisopropóxido de titanio (TTIP), Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, (Sigma Aldrich, 97%)
- Poli(vinilpirrolidona) (PVP, M<sub>w</sub>~ 1,300,000, Sigma Aldrich)
- Etanol (CH<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, J.T. Baker, 99.9%)
- Ácido clorhídrico (HCl, J.T. Baker, 36.5-38%)
- Ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH, Fermont, 99.9%)

Para la obtención del dióxido de titanio mesoporoso (TiO<sub>2</sub>-mp) se prepararon dos soluciones nombradas A y B.

Uno de los componentes fundamentales para poder dar origen a la morfología mesoporosa del TiO<sub>2</sub> es el surfactante utilizado. Para esta síntesis se utilizó el polímero polivinilpirrolidona (PVP). Con el objetivo de explorar los distintos efectos que éste pudiera tener en la morfología final, así como en los parámetros de salida en la celda. Para ello se probaron distintos porcentajes, los cuales se describen en la tabla 3.

Solución A: Medir 7.5 ml de etanol comenzar agitación a 500 rpm, agregar PVP (*cantidades utilizadas para las diferentes síntesis: 0.45, 0.5625, 0.5850, 0.63,*



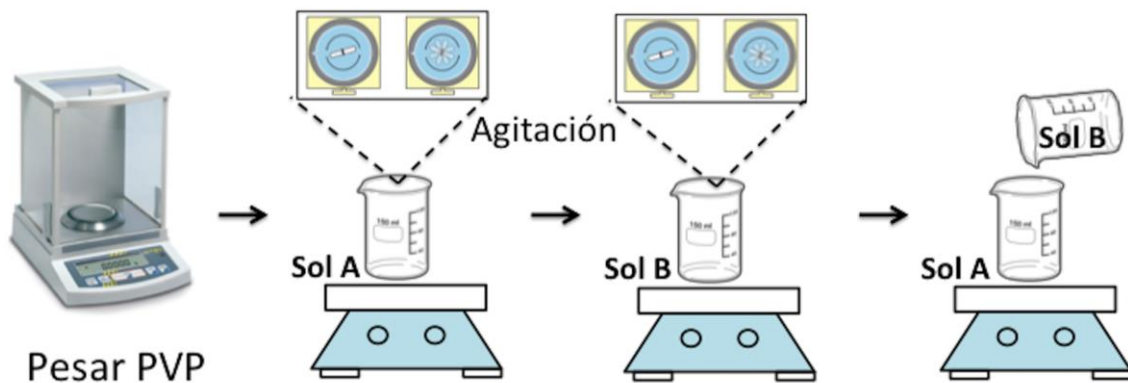
0.675 gramos), subir agitación a 900 rpm y mantener por 15 minutos. (Quitar agitación al término) (ver figura 21).

Solución B: Medir 3 ml de etanol, agregar en vaso de precipitado de 30 ml comenzar la agitación a 500 rpm, depositar 3ml de ácido acético, aumentar la velocidad de agitación a depositar a 600 rpm, 1.5 ml tetraisopropóxido de Ti subir agitación a 700 rpm, mantener agitación por 15 minutos y quitar agitación al término (tabla 3).

| Nombre      | Porcentaje de PVP | PVP en gramos |
|-------------|-------------------|---------------|
| PVP inicial | 20%               | 0.45          |
| PVP 25      | 25%               | 0.5625        |
| PVP 30      | 30%               | 0.5850        |
| PVP 40      | 40%               | 0.63          |
| PVP 50      | 50%               | 0.675         |

**Tabla 3:** Cantidades utilizadas del surfactante PVP en las diferentes síntesis de soluciones precursoras de TiO<sub>2</sub>-mp

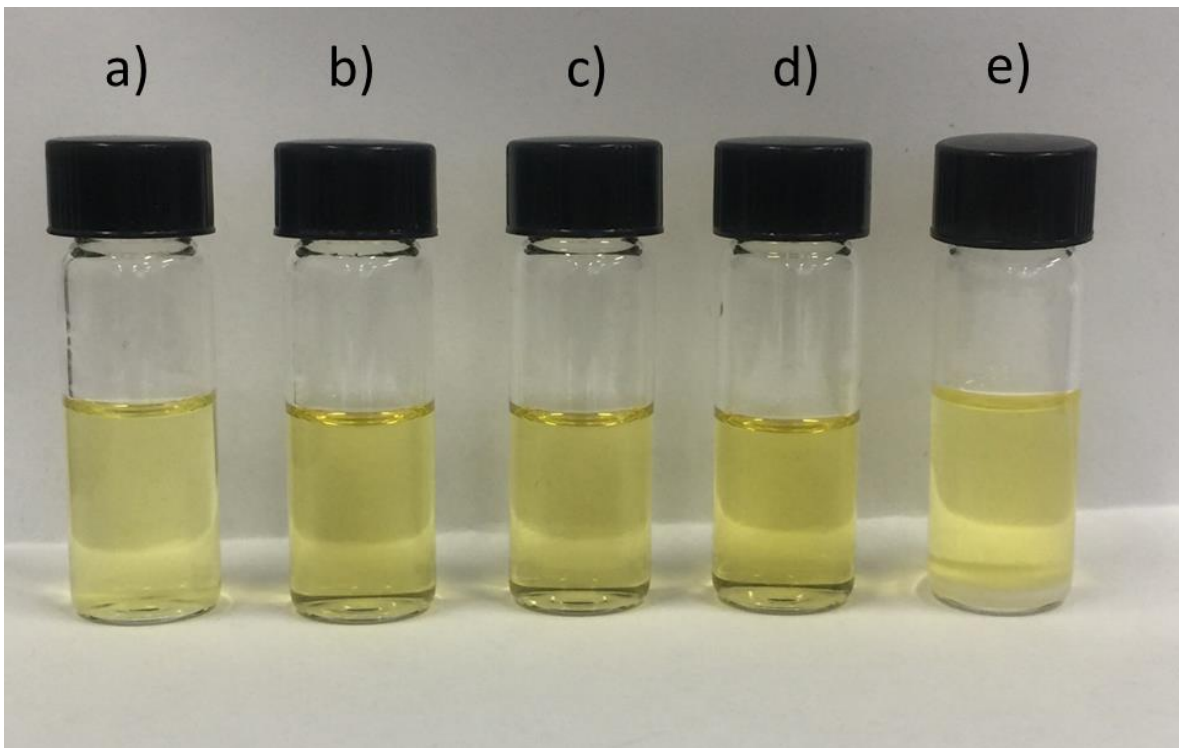
Poner la solución A en agitación a 700 rpm, agregar la solución B y subir la agitación a 1000 rpm con precaución. Agitar por 1 hora.



**Figura 21:** Diagrama de síntesis de la solución precursora de TiO<sub>2</sub>-mp

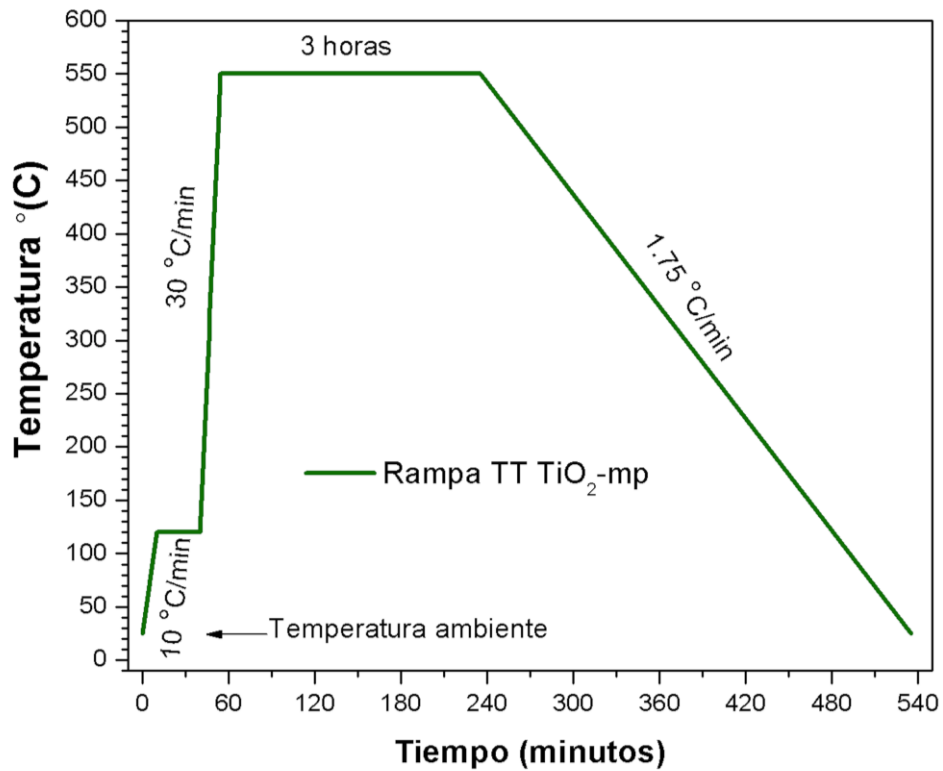
Al término de 1 hora de agitación, se obtuvieron diferentes soluciones precursoras denominadas: PVP<sub>i</sub>, PVP<sub>25%</sub>, PVP<sub>30%</sub>, PVP<sub>40%</sub> y PVP<sub>50%</sub>, éstas fueron depositadas sobre vidrio por la técnica de spin-coating. Lo cual se detalla a continuación:

Se usaron 0.5 ml y 1 ml de las soluciones precursoras dependiendo de la configuración requerida (figura 22) y se depositaron sobre sustratos de vidrio, vidrio conductor o silicio dependiendo el tipo de estudio a realizar, esto se hizo a diferentes revoluciones por minuto (RPM's), las cuales fueron 500, 1000, 1500, 2000 y 2500 con la finalidad de estudiar el efecto del tiempo y la velocidad en las películas, así como la morfología obtenida en los diferentes sustratos. El depósito fue de tipo dinámico y se hizo cuando el spin-coating alcanzó la velocidad de giro requerido. El depósito se hizo de una sola capa (vaciar los 0.5 ml y 1 mL en un solo disparo, según sea el caso) en el centro del sustrato. El tiempo programado del spin coating fue variado de 1 a 2 minutos. Al término del depósito las películas fueron retiradas y se guardaron en cajas Petri limpias. Las condiciones que presentaron mejores propiedades morfológicas y ópticas fueron depositadas a 1000 rpm por 2 minutos y tratadas térmicamente a 550 °C por tres horas. Los resultados que sustentan este apartado se presentan en el capítulo 4.



**Figura 22:** Soluciones precursoras de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  a diferentes concentraciones de PVP: a) PVP inicial, b) 25%, c) 30%, d) 40% y e) 50%.

Las muestras al momento de ser recién depositadas son amorfas, para promover su cristalización éstas fueron tratadas térmicamente (TT). Para lo cual se hizo un secado a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 minutos, al término de éste, se llevó la mufla a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , por 3 horas. Pasado este lapso de tratamiento, se bajó la temperatura a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y se retiraron las muestras de la mufla a temperatura ambiente. La rampa de calentamiento se muestra en la figura 23. El tratamiento térmico promueve la cristalización del material en fase anatasa utilizada ampliamente en aplicaciones fotovoltaicas.



**Figura 23:** Rampa de tratamiento térmico de las películas de TiO<sub>2</sub>-mp.

### 3.2 Celdas solares de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> basadas en TiO<sub>2</sub>-mesoporoso

#### 3.2.1 Sustratos de vidrio conductor

Se cortaron vidrios conductores de 2.5 cm x 2.5 cm<sup>2</sup> de óxido de estaño dopados con Flúor (SnO:F), (FTO) por sus siglas en inglés (Flourine doped Tin Oxide), 13 Ω /■ de Sigma Aldrich. Éstos fueron lavados con jabón neutro, enjuagados con agua destilada, secados con pistola de aire caliente.

### 3.2.2 Dióxido de titanio capa compacta (TiO<sub>2</sub>-cc)

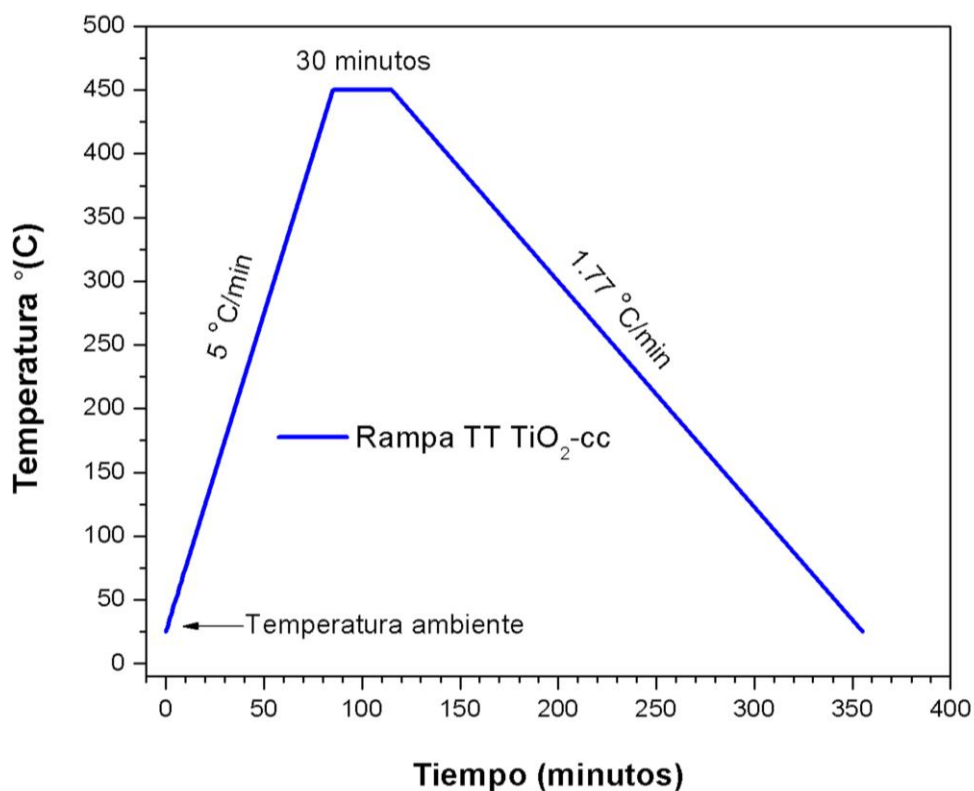
Como parte de la configuración de las celdas de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> basadas en TiO<sub>2</sub>-mesoporoso se depositó una capa compacta de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-cc) de 60 nm, la cual se preparó depositando la solución precursora de TiO<sub>2</sub>-cc sobre sustratos limpios de FTO. Esta mejora el contacto ayudando al transporte del electrón, además de evitar el contacto entre el vidrio conductor y la capa

Materiales:

- Tetraisopropóxido de titanio (TTIP, Ti [OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, 97%)
- 2-propanol (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, J.T. Baker, 99.9%)
- Ácido clorhídrico (HCl, J.T. Baker, 36.5-38%)

Se agregaron 20 mL de 2-propanol en un vial, después se añadió lentamente 1.2 mL de tetraisopropóxido de titanio (*1 gota cada 3 segundos*) y 0.4 mL de HCl concentrado. La solución obtenida se mantuvo en agitación a 450 rpm por 30 minutos. Al finalizar el tiempo de síntesis se obtuvo una solución amarilla-clara, esta solución fue depositada por spin coating. El proceso de spin coating consistió en colocar el sustrato conductor FTO (*con la parte conductora hacia arriba, cubriendo una superficie de 0.5 cm X 2.5 cm<sup>2</sup> con cinta adhesiva transparente*) en el centro del rotor del equipo de spin coating, se hizo vacío y de manera dinámica (*sustrato en movimiento*) y se agregó la solución precursora de TiO<sub>2</sub>. Como parte de las configuraciones de celda obtenidas, se utilizaron dos tipos de espesores: 30 y 60 nm. Para obtener espesores de 30 nm, se depositaron 100 µL de la solución sintetizada a 2000 rpm de velocidad de giro, 1000 rpm de aceleración por 1 minuto de tiempo. Para el caso de necesitar espesores de 60 nm, se depositaron 100 µL de la solución sintetizada, pero se reduce la velocidad de giro del spin-coater a 1000 rpm de velocidad de giro y las condiciones de aceleración y tiempo se mantienen iguales. Finalmente, las capas compactas de TiO<sub>2</sub> se trataron térmicamente a 450 °C durante 30 minutos (figura 24).

Al finalizar el tratamiento térmico de las capas compactas de  $\text{TiO}_2$  sobre los sustratos conductores, se procedió a depositar la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . Para el caso de la configuración de celdas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  se depositó el  $\text{TiO}_2$ -mp bajo la condición nombrada PVP inicial (la metodología se describe en el apartado 3.1).



**Figura 24:** Rampa de tratamiento térmico de las películas de  $\text{TiO}_2$ -cc.

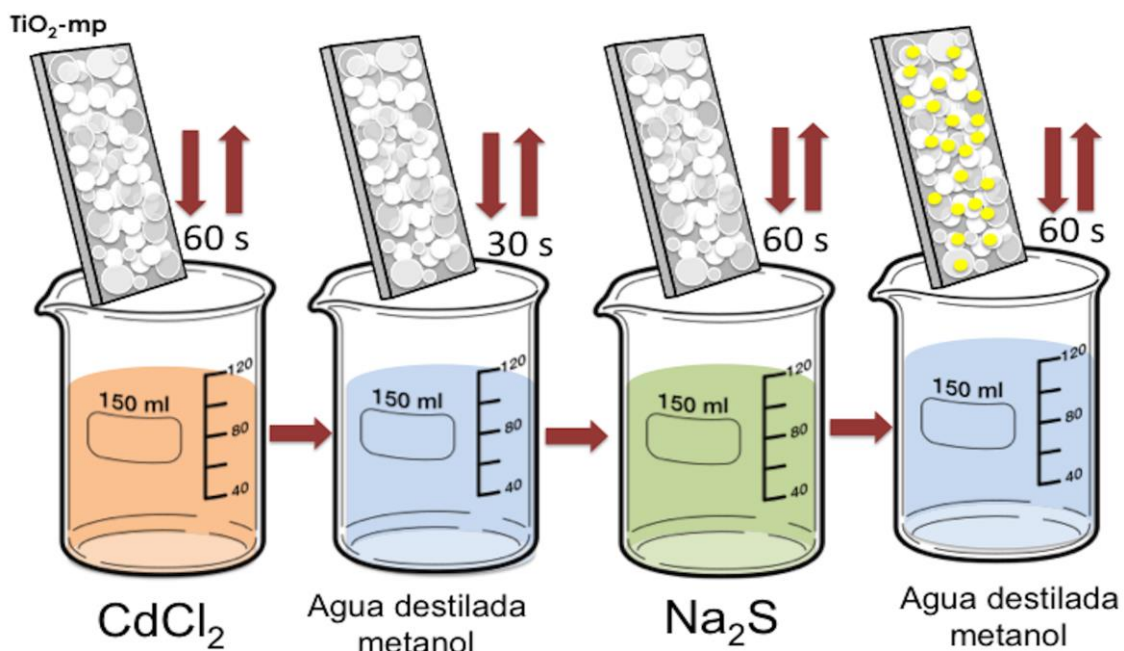
### 3.2.3 Sulfuro de cadmio por el método SILAR

Para el sensibilizado de las celdas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  basadas en  $\text{TiO}_2$ -mp se utilizó el sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ), el cual se depositó sobre las películas de  $\text{TiO}_2$ -mp, por la técnica SILAR y que consiste en tener en soluciones separadas el anión y el catión.

#### Materiales:

- Cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ , J.T. Baker, 79.9%)
- Sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ , Fermont, 99.6%)
- Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , J.T. Baker)

Para este objetivo se prepararon soluciones por separado a 0.05 M de cloruro de cadmio y de sulfuro de sodio, usadas como precursores de cadmio y sulfuro respectivamente. Las soluciones fueron preparadas en proporciones de 50:50 de agua destilada y metanol. La técnica de depósito consistió en sumergir por 60 s el sustrato obtenido previamente [ Vidrio conductor/ $\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}(\text{PVP}_i)$ ] en la solución de cloruro de cadmio, al finalizarse los 60 s, el sustrato se colocó en una solución de 50:50 agua destilada y metanol por 30 s para retirar el exceso de material de la inmersión anterior en  $\text{CdCl}_2$ , después el sustrato fue inmerso en la solución de sulfuro de sodio por 60 s y finalmente se sumergió nuevamente en una solución de 50:50 de agua destilada y metanol como lavado final y para retirar el exceso del  $\text{Na}_2\text{S}$ . A todo este proceso se le denominó como un ciclo de SILAR. Para el presente trabajo se hicieron 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ciclos dependiendo de la configuración de la celda (figura 25).



**Figura 25:** Diagrama de un ciclo de depósito del sulfuro de cadmio por la técnica SILAR.

### 3.2.4 $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ por baño químico

El  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  fue utilizado como material absorbedor, se depositó sobre las películas sensibilizadas con CdS [Vidrio conductor/ $\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}(\text{PVP}_i)/\text{CdS}$  (5-30 ciclos)] por el método de baño químico [108].

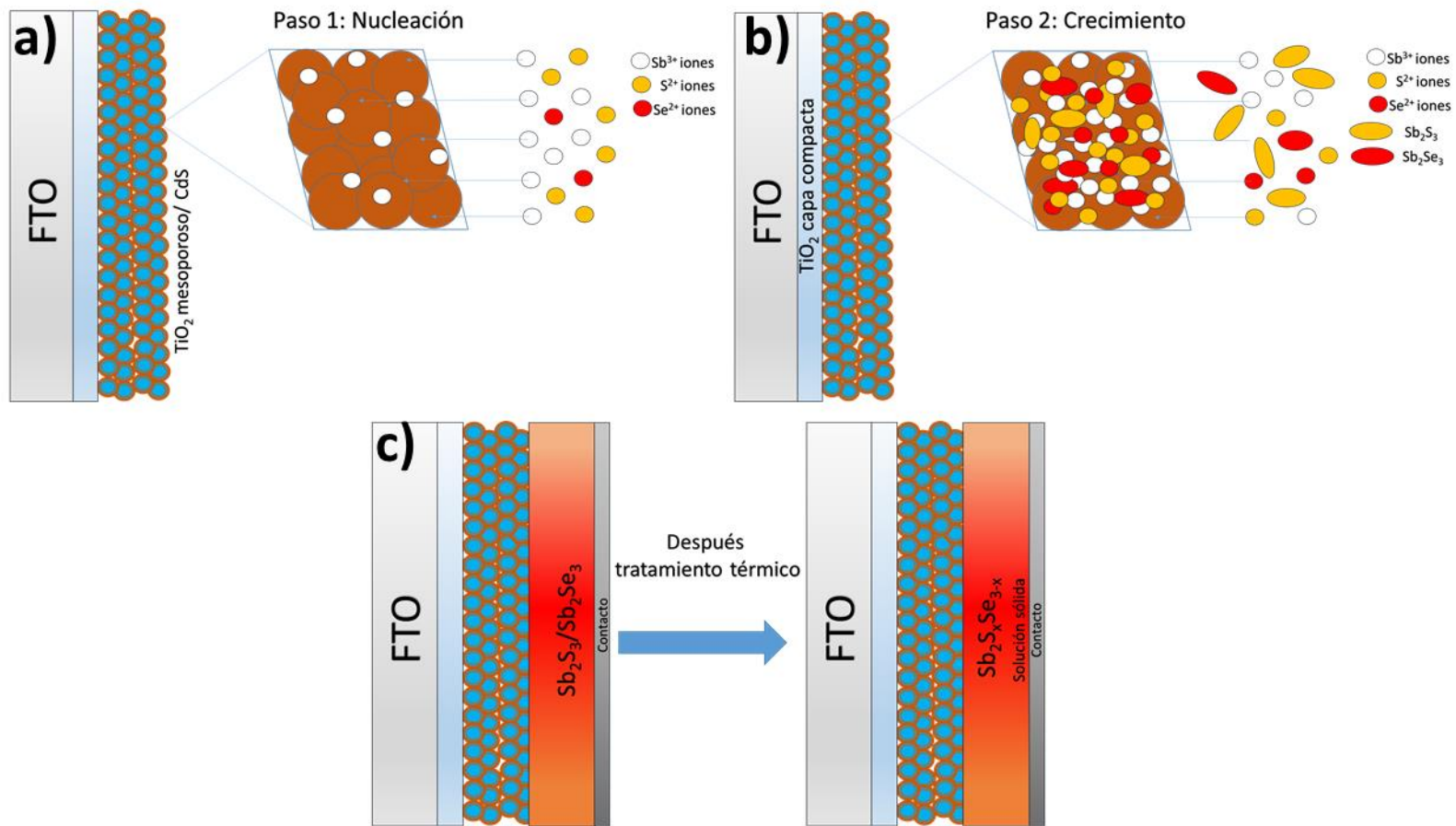
Materiales:

- Tartrato de antimonio de potasio ( $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 99.9-103%)
- Trietanolamina (TEA,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , Fermont, RG 99%)
- Amonia acuosa concentrada
- Ácido silicotúngstico (STA,  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 99.9%)
- Tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , Fermont, 99%)
- Polvo de Se (Asarco, 99%)



- Sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )
- Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Fermont 99.9%)
- Agua destilada

El primer paso fue preparar una solución de selenosulfato (SS,  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) por el método de reflujo por 5 horas a  $96\text{ }^\circ\text{C}$  de una solución compuesta de 4 g de Se en polvo y 12 g de sulfito de sodio en 100 mL de agua destilada. El resultado fue una solución clara de 0.4 M de selenosulfato con exceso de sulfito de sodio. El segundo paso fue preparar una solución compuesta de 8.3 mL de tartrato de antimonio de potasio a 0.1 M, 3.3 mL de de trietanolamina a 3.7 M, 1 mL de amonía acuosa concentrada (15 M), 10 mL de  $10^{-5}$  M de ácido silicotúngstico, 2.3 mL de tioacetamida a 1 M , 0.5 mL de selenosulfatoa 0.4 M, 1 mL de 0.1 M de tiosulfato de sodio y agua destilada para completar un volumen de 80 mL. Con la solución resultante se hicieron dos depósitos de seleniuro sulfuro de antimonio sobre los substratos obtenidos previamente [vidrio conductor/ $\text{TiO}_2$ -cc/ $\text{TiO}_2$ -mp(PVPinicial)/CdS (5-30 ciclos)] por la técnica de baño químico a una temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 3.5 horas (figura 26). El espesor resultante del seleniuro sulfuro de antimonio sobre vidrio de un solo depósito fue de 60 nm, con el segundo depósito se obtuvo un espesor de 100 nm aproximadamente.



**Figura 26:** Diagrama del depósito del seleniuro sulfuro de antimonio por la técnica de baño químico.

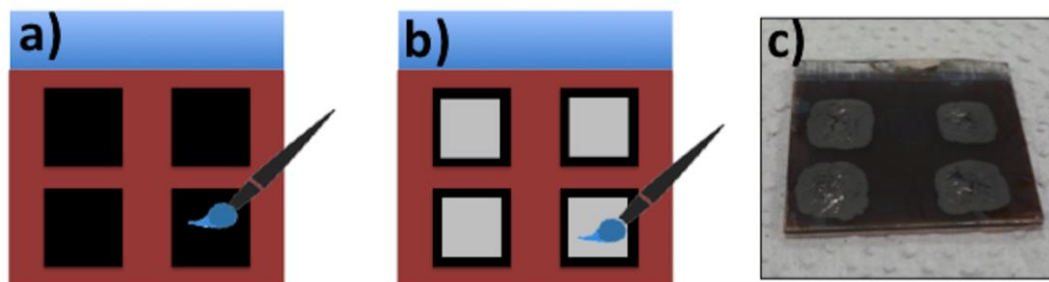
### 3.2.5 Contactos de carbón y plata

La parte final de fabricación de la celda fue la colocación de contactos. Para lo cual primero se pintaron 4 contactos de pintura de carbón de 0.5 cm<sup>2</sup> con la ayuda de un pincel fino sobre el Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> y se dejaron secar por 24 horas.

Materiales:

- Pintura conductora de carbón (SPI supplies)
- Pasta coloidal de plata (Ted Pella Inc.)

Después se colocaron contactos de plata de 0.4 cm<sup>2</sup> sobre los contactos de carbón, a manera de reducir la resistencia en serie (figura 27). La estructura completa de celda fue tratada en nitrógeno por 30 minutos, con una presión constante a 20 Torr.



**Figura 27:** Contactos de carbón y plata en celdas de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>: a) contactos de carbón, b) contactos de plata y c) fotografía de la celda obtenida.

### 3.3 Celdas solares de perovskita basadas en TiO<sub>2</sub> mesoporoso

Para la fabricación de las celdas de perovskita basadas en TiO<sub>2</sub> mesoporoso se utilizó la configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-m)/Perovskita/HTL/Au. Para el TiO<sub>2</sub>-mp

se probaron las diferentes soluciones sintetizadas: PVP inicial, PVP 25%, PVP 30%, PVP 40% y PVP 50% (apartado 3.1). Para el caso de la capa de HTL por sus siglas en inglés (Hole Transport Layer) se utilizaron dos diferentes materiales, poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) y spiro-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene).

### 3.3.1 Vidrio conductor grabado

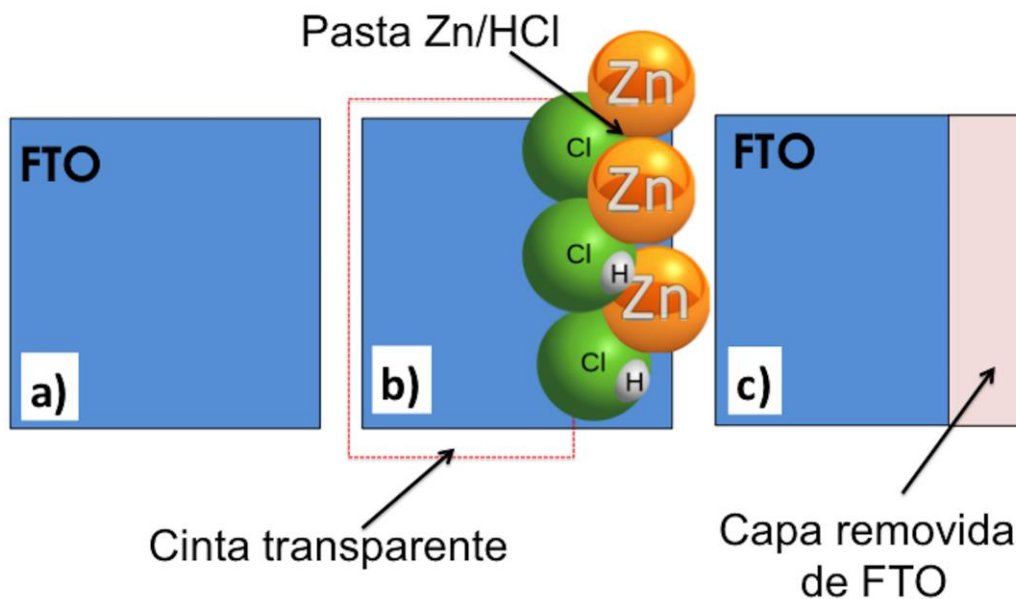
Para este tipo de configuración de celda, se utilizaron vidrios conductores de 2.5 cm por 2.5 cm (largo y ancho) de óxido de estaño dopados con Flúor (FTO por sus siglas en inglés (Flourine doped Tin Oxide)). Sin embargo, los vidrios conductores fueron sometidos a un proceso denominado “grabado” para mejorar los parámetros de salida de las celdas. Este proceso consiste en eliminar la capa conductora en ciertas zonas del substrato.

Materiales:

- Vidrios conductores (SnO:F, TEC 15, Dyesol)
- Ácido clorhídrico (HCl, J.T. Baker, 36.5-38%)
- 2-propanol (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>), J.T. Baker, 99.9%)
- Zinc purificado (Fermont)
- Acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, J.T. Baker)

El proceso de grabado consistió en colocar cinta adhesiva transparente de manera vertical sobre el substrato de medidas de 2 cm de ancho por 2.5 cm de largo para proteger esta área conductora. Acto seguido se colocó sobre el substrato una pasta de ácido clorhídrico y zinc purificado a 3M para eliminar la capa conductora de área de 0.5 por 2.5 cm. La pasta de Zn/HCl al entrar en contacto con el vidrio produce burbujas indicando la remoción de la película y se dejó actuar por un periodo de 5 s y con la ayuda de un cepillo de cerdas finas se procedió a retirar la

capa conductora del FTO cuidando no traspasar las capas cubiertas con cinta (figura 28). Al finalizar este paso, se retiró el exceso de la pasta (Zn/HCl) y se lavaron los nuevos substratos obtenidos llamados FTO-grabados (FTO<sub>g</sub>) con jabón neutro, se enjuagaron con agua destilada y agua desionizada. Sin embargo, se observó que este proceso de limpieza no era suficiente para eliminar impurezas inherentes al vidrio y al proceso de grabado, así que se procedió a implementar otra metodología extra de lavado, la cual consistió en colocar los sustratos grabados de FTO en un vaso de precipitado con acetona y se le dio un baño ultrasónico por 15 minutos, al término de este baño, se hizo un segundo baño ultrasónico con isopropanol por 15 minutos. Finalmente los substratos se secaron con pistola de aire caliente y fueron expuestos a un tratamiento de ozono (UVO<sub>3</sub>) por 20 minutos.



**Figura 28:** Proceso de grabado de vidrios conductores FTO: a) FTO de 2.5 cm X 2.5 cm, b) cinta adhesiva transparente indicada con línea roja punteada de medidas de 2 cm de ancho por 2.5 cm de largo y la representación de la pasta de Zn/HCl sobre el área expuesta (sin cinta adhesiva) de 0.5 cm de ancho por 2.5 cm de largo y c) FTO<sub>g</sub> mostrando la capa conductora removida.

Como parte del proceso de fabricación de este tipo de celdas, se depositaron capas de TiO<sub>2</sub> compactas de 60 nm (apartado 3.2.2) sobre el FTO-grabado, seguido de las capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> a distintas concentraciones de PVP (apartado 3.1).

### 3.3.2 Perovskita

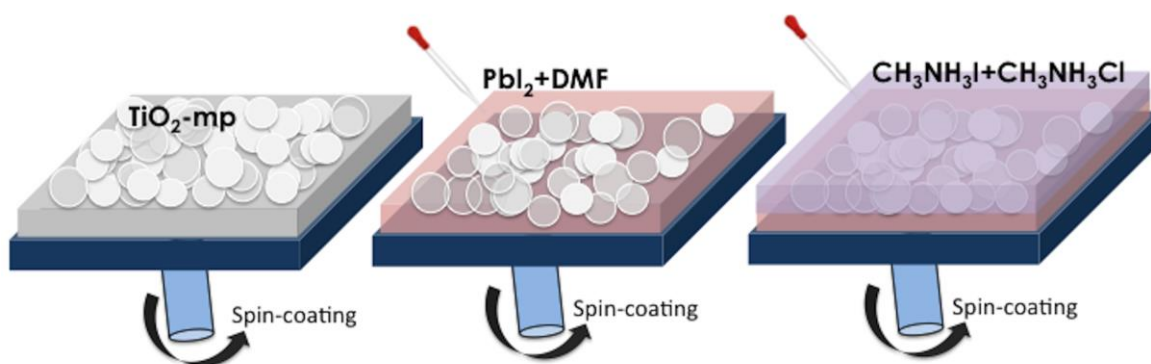
Para el material de perovskita, se utilizó la metodología por dos pasos, el cual consiste en formar el material en dos capas.

Materiales:

- Yoduro de plomo II (PbI<sub>2</sub>, Sigma Aldrich, 99%)
- N-N-dimetilformamida (DMF, Sigma Aldrich, anhídrida-99.8%)
- Yoduro de metilamonio (MAI, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I, Lumtec, 99.5%)
- Cloruro de metilamonio (MACl, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl, Lumtec, 99.5%)
- 2-propanol (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, J.T. Baker, 99.9%)

La primer capa de perovskita, se preparó con una solución compuesta de 460 miligramos (mg) de yoduro de plomo (II) disueltos en 1 mL de N-N-dimetilformamida a 450 rpm y se depositaron 30 microlitros (μL) de la solución obtenida por spin coating a 3000 rpm por 30 s. Inmediatamente el dispositivo fue tratado térmicamente en una parrilla de calentamiento a 70 °C por una hora. Seguido a esto, se preparó una segunda solución compuesta de 50 mg de yoduro de metilamonio, 4.8 mg de cloruro de metilamonio y 1 mL de isopropanol y se puso en agitación a 450 rpm por 30 minutos y se depositaron 100 μL de ésta segunda solución, la cual se dejó absorber por la capa anterior por un tiempo de

20 s, después se retiró el exceso de material al colocarla en el spin-coater a 4000 rpm por 20 s (figura 29) y se le dio tratamiento térmico a 120 °C por 1 hora. Al término de este proceso se retiraron las muestras de la mufla y se continuó con el proceso de fabricación. Todo el procedimiento se realizó en atmósfera de N<sub>2</sub> dentro de una cámara de guantes.



**Figura 29:** Proceso del depósito de perovskita por spin-coating sobre las capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.3 Poli (3-hexiltiofeno-2,-5-diil) (P3HT)

Una primer capa conductora de huecos (HTL) que se utilizó fue el 3 Poli (3-hexiltiofeno-2,-5-diil) (P3HT), su preparación consistió en obtener una solución de 20 mg/mL de P3HT en diclorobenceno, la cual se agitó a 600 rpm por 24 horas. Al finalizar la agitación se depositaron 200 µL de la solución por spin-coating a 1000 rpm, por 20 s, sobre la capa de perovskita. Con lo cual se obtuvo un espesor aproximado de 30-35 nm y se trató térmicamente a 90 °C por 30 minutos.

Materiales:

- Poli (3-hexiltiofeno-2,-5-diil) (P3HT, regioregular, M<sub>w</sub>~ 54,000-75,000, Sigma Aldrich, 99.995%)

- 1,2-Diclorobenceno (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Sigma Aldrich, 99%)

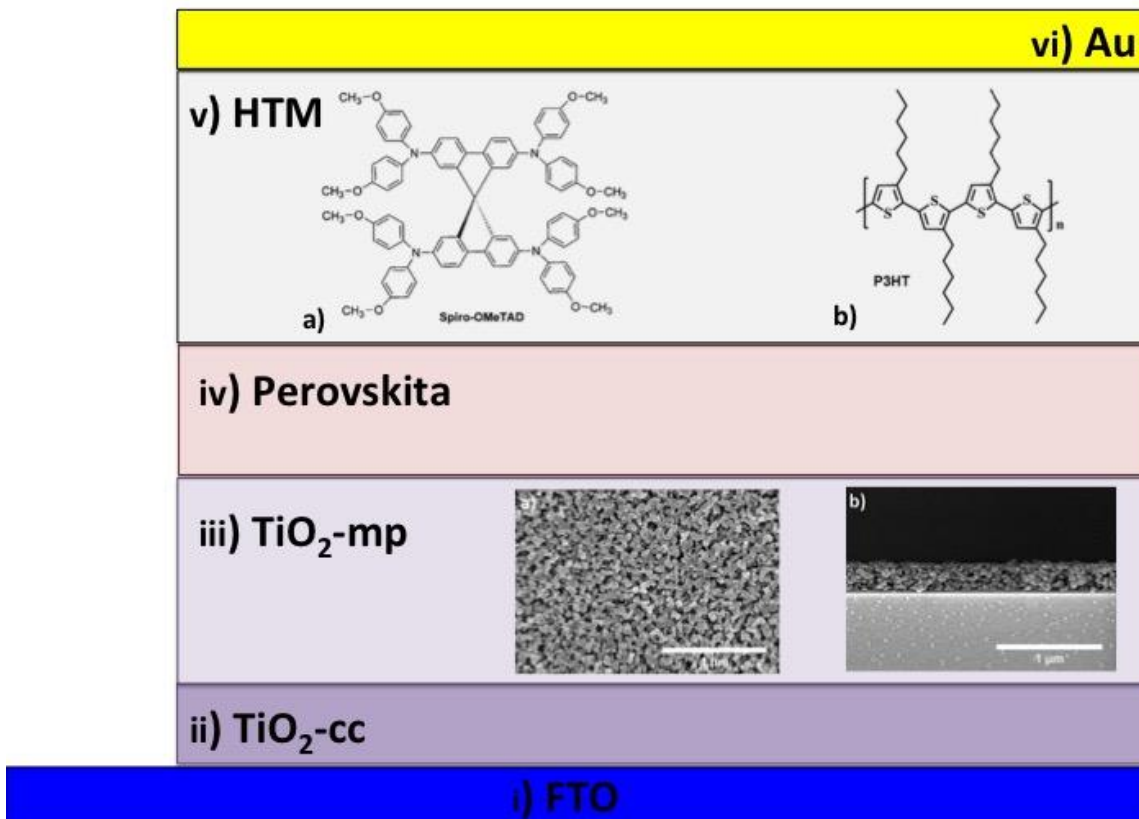
### 3.3.4 Spiro-MeOTAD

La segunda capa conductora de huecos que se utilizó fue el Spiro-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)] para lo cual fue necesario preparar tres soluciones, la primera solución estuvo compuesta de 60 mg de spiro-MeOTAD en 750 µL de 1,2-Diclorobenceno. La segunda solución fue preparada con 260 mg de sal de litio en 500 µL de acetonitrilo. La solución final estuvo compuesta de 13.4 µL de la segunda solución, a la cual se le agregaron 21.8 de µL de 4-tert-butilpiridina, ambas se agregaron a la primera solución y se pusieron en agitación a 700 rpm por una hora. Al término de la agitación, se depositaron 80 µL de la solución final de spiro-MeOTAD en la capa de perovskita.

Materiales:

- Spiro-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)] (Sigma Aldrich, 99%)
- 1,2-Diclorobenceno (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Sigma Aldrich, 99% HPLC)
- Sal de litio bis(trifluoromethylsulfonyl, Li-TFSI, Sigma Aldrich, 99.95%)
- Acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN, Fermont)
- 4-tert-butilpiridina (Sigma Aldrich, 96%)



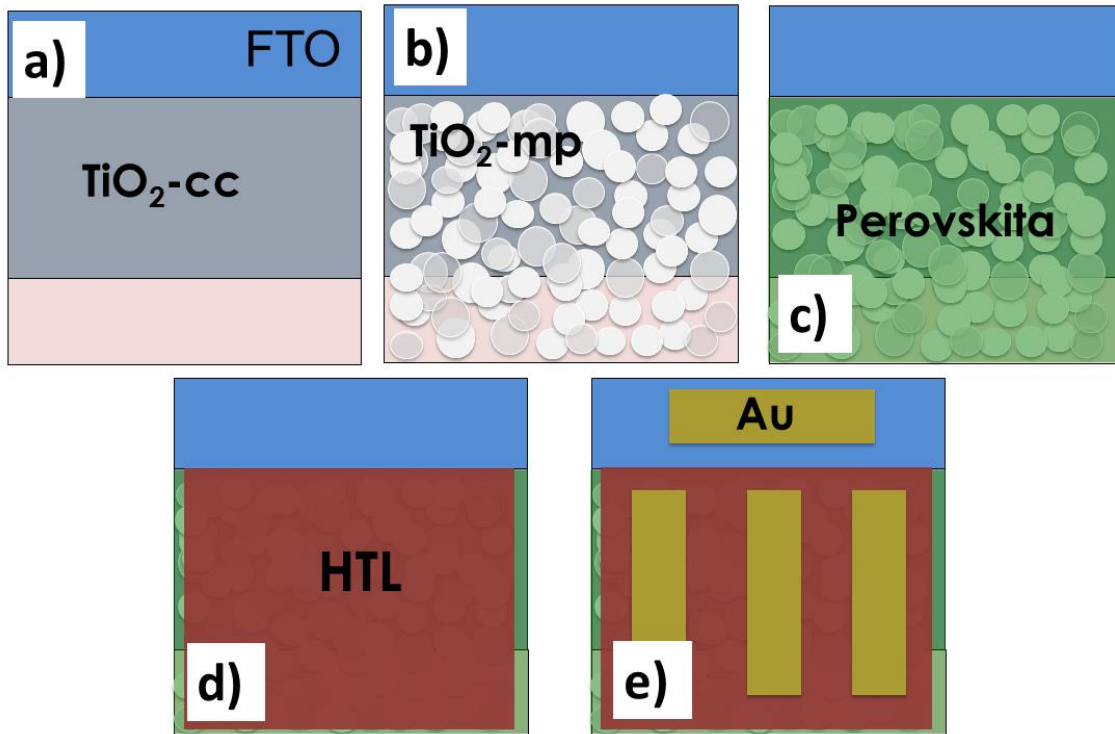


**Figura 30:** Configuración general de la celda híbrida de perovskita: i) FTO, ii) TiO<sub>2</sub>-cc, iii) TiO<sub>2</sub>-mp, iv) perovskita, v) material transportador de huecos (HTM), a) Spiro-MeOTAD y b) P3HT, vi) contactos de oro. Las capas i-v se depositaron por la técnica de spin-coating y la vi por evaporación térmica.

### 3.3.5 Contactos de oro

La parte final de la celda de perovskita fue conformada por una capa de 40 nm y 60 nm de contactos de oro (Au) dependiendo de la configuración final deseada. Se depositaron 290 mg de alambre de oro (Sigma Aldrich, 99.99%) por evaporación térmica a una tasa de depósito de 10 Å/s, sobre las capas transportadores de huecos (P3HT o Spiro-MeOTAD según sea el caso).

El procedimiento completo de fabricación de la celda de perovskita se puede observar en la figura 31.



**Figura 31:** Fabricación del dispositivo final: a) TiO<sub>2</sub> capa compacta, b) TiO<sub>2</sub> mesoporoso, c) perovskita de dos pasos, d) hole transport layer/material, P3HT ó Spiro-MeOTAD y e) contactos de oro.

### 3.4 Técnicas de caracterización

#### 3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El MEB trabaja con el mismo principio del microscopio óptico excepto que éste funciona con un haz de electrones que es dirigido a través de aperturas metálicas y lentes magnéticas. La muestra es irradiada con el haz de electrones que “barre” la superficie de las muestras. Las interacciones y los efectos que se presentan son transformados en una imagen a blanco y negro. El haz de electrones interactúa

con los átomos que componen la muestra y nos brinda información principalmente de la morfología, topografía y la composición de los elementos de la muestra que se estudia.

Con el objetivo de conocer la morfología superficial y transversal de los materiales sintetizados se analizaron las muestras mediante micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido Bruker Quantax S-5500 a 1.5 kV.

### 3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X, es una técnica que sirve para conocer las estructuras cristalinas de un material, las cuales exhiben picos característicos en función del ángulo de incidencia ( $\theta$ ) al cumplirse la ley de Bragg,  $n \lambda = 2d \sin \theta$ . Los patrones de DRX se obtuvieron con el equipo Rigaku D-Max 2200, con un ángulo de incidencia de  $0.5^\circ$  y  $1.5^\circ$ , con una radiación Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm) y a un ángulo de  $\theta$ - $2\theta$  de  $20$ - $70^\circ$

Con la técnica de DRX es posible obtener el tamaño promedio de los cristales ( $D$ ) y fueron calculados con la ecuación de Scherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde:

$D$ =Tamaño promedio del cristal

$\lambda$ = Longitud de onda de radiación de rayos X.

$\beta$ =Es el ancho del pico a la mitad de su altura máxima (FWHM, por sus siglas en inglés)

$\theta$ =En ángulo de Bragg en radianes

### **3.4.2.1 Ley de Vegard**

Esta ley se define como la generalización aplicada a disoluciones sólidas formadas por sustitución o distribución al azar. Se asume que los cambios en los parámetros de la celda unidad con la composición están gobernados por los tamaños relativos de los átomos o iones que son activos en el mecanismo de la disolución sólida. Al analizar las estructuras cristalinas, Vegard observó que diversas sales iónicas tienen una relación lineal a temperatura constante entre la estructura cristalina y la concentración. Con los patrones de DRX fue posible obtener la composición del seleniuro sulfuro de antimonio sintetizado.

### **3.4.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy FTIR, por sus siglas en inglés) es una técnica que se fundamenta en la absorción de energía del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético en el rango de  $2800-10\text{ cm}^{-1}$ , permitiendo que una molécula rote o vibre a distintas frecuencias (modos de vibración) las cuales son características de cada compuesto. Al existir estos modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz del IR, esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinados. Se puede decir que un espectro de IR puede manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares.

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier fue obtenida con el espectrofotómetro Frontier FT-IR de Perkin Elmer con el accesorio de atenuación total de reflexión (ATR por sus siglas en inglés) que posee un cristal de ZnSe. La medición se llevó a cabo en un rango de  $4000-650\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.4 Transmitancia (T), reflectancia (R), absorbancia (A) y coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ )

La espectroscopia óptica se refiere al estudio de la interacción entre la radiación y la materia como función de la longitud de onda ( $\lambda$ ). Se basa en medir la intensidad del color o de la radiación absorbida en UV-Vis a cierta longitud de onda. Para esta caracterización de absorción óptica (transmitancia y reflectancia) de los materiales obtenidos se utilizó el espectrofotómetro UV-Vis-NIR Jasco-V-670. La medición de T se realizó utilizando como línea base el aire. El caso de la medición de R se utilizó como línea base la reflectancia de un espejo de aluminio. Para ambas mediciones se incidió la luz del lado del material depositado.

Para la absorbancia, se utilizaron las mediciones de transmitancia y se hizo el cálculo de la manera siguiente:

$$A = -\log T \quad (3.2)$$

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) se calculó con la fórmula 3.3 [109] y con las mediciones obtenidas de reflectancia y transmitancia.

$$\alpha = -\frac{\ln}{d} \left( \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (4T^2R^2)}}{2TR^2} \right) \quad (3.3)$$

Donde:

d=Espesor de la película/muestra

### 3.4.5 Perfilometría

Es una técnica de contacto que sirve para analizar la superficie y medir los espesores de los materiales a caracterizar. Su funcionamiento se basa en una punta que se mueve paralelamente a la superficie ejerciendo una fuerza constante sobre el material. La punta registra los movimientos de desplazamiento vertical durante su recorrido, cuya diferencia del máximo con respecto al mínimo en un

borde o escalón en la película da el espesor. Los espesores de las películas se midieron con el perfilómetro Ambios Technology XP-200. Para poder tener una medición lo más exacta posible, se procedió a remover el material en las zonas más homogéneas (mitad del sustrato) antes de su tratamiento térmico.

### 3.4.6 Elipsometría

La espectroscopía de Elipsometría es una técnica óptica de caracterización de superficie de los materiales, utiliza el principio de que el estado de polarización de la luz cambia de acuerdo a la reflexión de la superficie y estas mediciones pueden ser llevadas a diferentes longitudes de onda.

Con esta caracterización se obtuvo la estimación del índice de refracción de las películas de TiO<sub>2</sub>-mp, TiO<sub>2</sub>-cc, así como sus respectivos espesores. Y fue requerido hacer los depósitos sobre sustratos de 2.5 cm X 2.5 cm de silicio.

Otro cálculo derivado de las mediciones de índice de refracción fueron las estimaciones de volumen de porosidad de las películas de TiO<sub>2</sub>. Se utilizó la teoría de *Volume Average* [110-113]. Esta teoría expresa que el índice efectivo ( $n_{eff}$ ) está en función del índice de refracción de un medio continuo ( $n_c$ ), en este caso sería el TiO<sub>2</sub> y del medio dispersado  $n_d$ , si el espesor del medio es mucho mayor que el tamaño del poro se cumple:

$$n_{eff} = \sqrt{(1 - \Phi)n_c^2 + \Phi n_d^2}; \quad \Phi = \frac{n_c^2 - n_{eff}^2}{n_c^2 - n_d^2} \quad (3.4)$$

Los tamaños de poro estimados varían en el rango de 10-30 nm y el espesor de las películas de TiO<sub>2</sub>-mp oscilan entre 170-300 nm, lo cual cumple el modelo teórico.

### 3.4.7 Medición corriente-voltaje (I-V)

#### 1. Celdas $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

Las curvas de densidad de corriente VS voltaje (J-V) fueron medidas con una máscara de  $0.3 \text{ cm}^2$  de área, usando el equipo de Sciencetech (Canadá) *Photovoltaic Testing System* (PTS) equipado con una fuente de medición y una fuente de iluminación de  $1000 \text{ W/m}^2$  (air-mass 1.5G).

Para el estudio de ésta configuración de celdas se elaboraron 3 series:

- **ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS-SILAR(5,10,15 y 20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS-SILAR (5,10,15 y 20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 550 °C-3hr)/CdS-SILAR (5,10,15,20,25 y 30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**

#### 2. Celdas de Perovskita

Las curvas de corriente vs voltaje (I-V) se obtuvieron con el simulador solar Oriel 81171, una fuente Keithley 2440 y fueron expuestas a 1 sol ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) con calibración estándar (air-mass 1.5G). El rango de mediciones fue de 1.1 a -0.1 V, siendo las celdas pre-expuestas por 30 segundos.

El área final de la celda fue de  $0.4 \text{ cm}^2$ , pero las mediciones fotovoltaicas fueron hechas a  $0.1 \text{ cm}^2$  con una mascarilla negra. Las configuraciones de las celdas finales fueron:

- **FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>i</sub>)/Perovskita/P3HT/Au-40nm**
- **FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>i</sub>)/Perovskita/spiro-MeOTAD/Au-40nm**
- **FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>25%</sub>)/Perovskita/spiro-MeOTAD/Au-60nm**
- **FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>30%</sub>)/Perovskita/spiro-MeOTAD/Au-60nm**
- **FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>40%</sub>)/Perovskita/spiro-MeOTAD/Au-60nm**

- FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(*PVP*<sub>50%</sub>)/Perovskita/spiro-MeOTAD/Au-60nm

### 3.4.6 Eficiencia cuántica externa (EQE)

Para obtener la medición de EQE, primero se midió la potencia de luz que incide sobre la muestra en el rango de longitudes de onda deseada (300,1000) nm y estos datos son guardados en un archivo de calibración. Posteriormente se mide la corriente en corto circuito mediante la caída de voltaje en una resistencia de 10 Ohm, usando un amplificador lock-in a una frecuencia de 90 Hz fijada por un obturador de luz (chopper) que se encuentra entre una fuente de luz de una lámpara de xenón de 250 W y el monocromador. Mientras se está midiendo el voltaje (V) en el lock-in,  $I_{cc}$  se calcula mediante  $I_{cc}=V/10$ , y la responsividad  $R=I_{cc}/P$ , con el valor de P guardado en el archivo de calibración. Todo esto se hace para cada longitud de onda, generando un archivo de Responsividad - longitud de onda y otro de eficiencia cuántica externa (EQE) - longitud de onda.



---

# Capítulo 4: Resultados y discusión

---

## 4.1 Dióxido de titanio mesoporoso (TiO<sub>2</sub>-mp)

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un semiconductor tipo n, que posee una brecha amplia de energía (E<sub>g</sub>). Su brecha de energía depende en gran medida de su estructura cristalina, las más conocidas y estudiadas son: anatasa, rutilo y brookita. El TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente usado en aplicaciones como fotocátalisis, generación de hidrógeno, energía solar entre otras más, debido a sus excelentes propiedades como estabilidad química, alta resistencia a la corrosión, transparencia óptica, baja toxicidad y bajo costo de producción. Caso particular su uso en aplicaciones fotovoltaicas es ampliamente utilizado como capa transportadora de electrones. Para lo cual se han preparado diversas estructuras como nanopartículas, nanoalambres, nanoporoso, mesoporoso, etc. El TiO<sub>2</sub>-mesoporoso ha recibido gran atención por su fácil obtención y por la gran área superficial que se puede obtener.

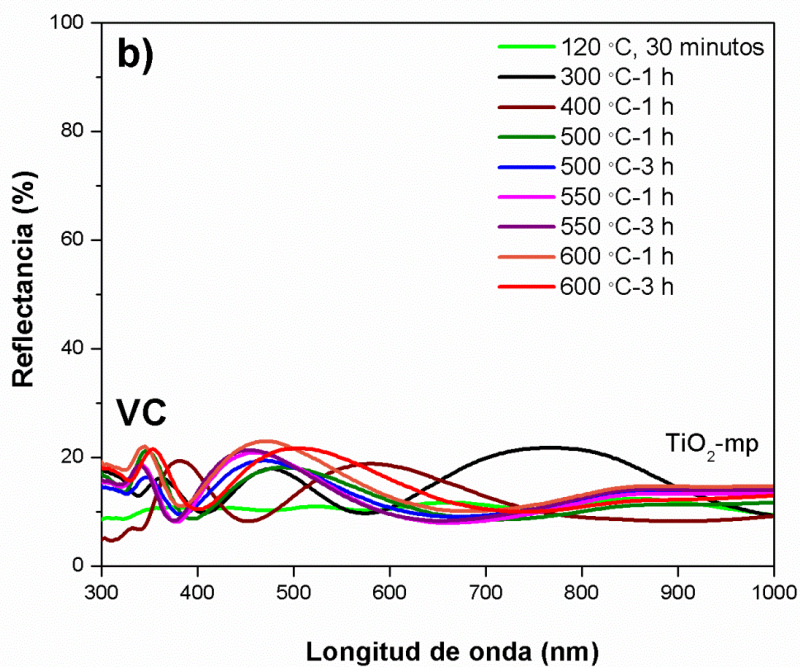
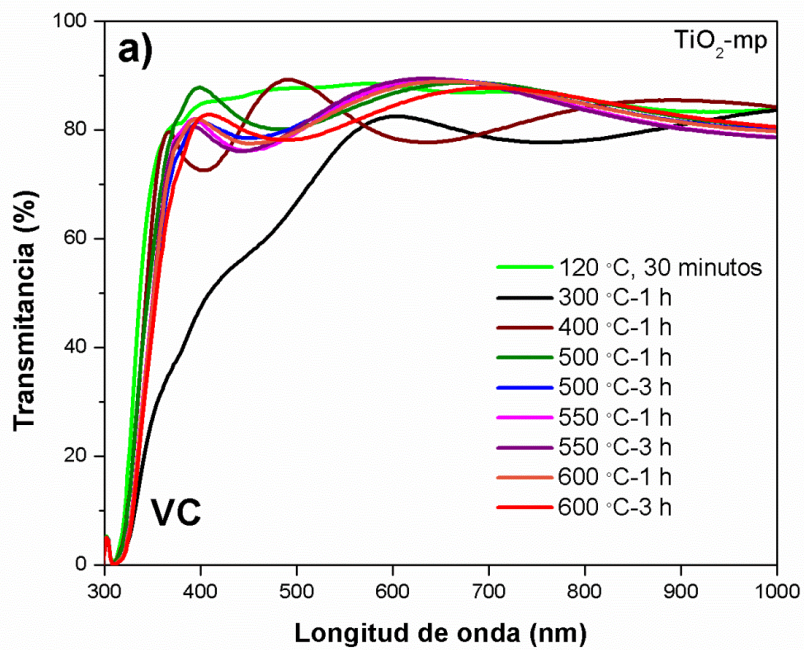
Como parte del estudio se presentan dos apartados de resultados del TiO<sub>2</sub>-mp obtenido. Estos fueron en función de la cantidad de % de PVP utilizado: 1) PVP inicial ó del 20% y 2) PVP del 25 al 50%. La síntesis 1 fue utilizada para la obtención de celdas sensibilizadas con puntos cuánticos y para el caso de las celdas híbridas de perovskita, se utilizaron ambas síntesis.

### 4.1.1 TiO<sub>2</sub>-mp (PVP inicial)

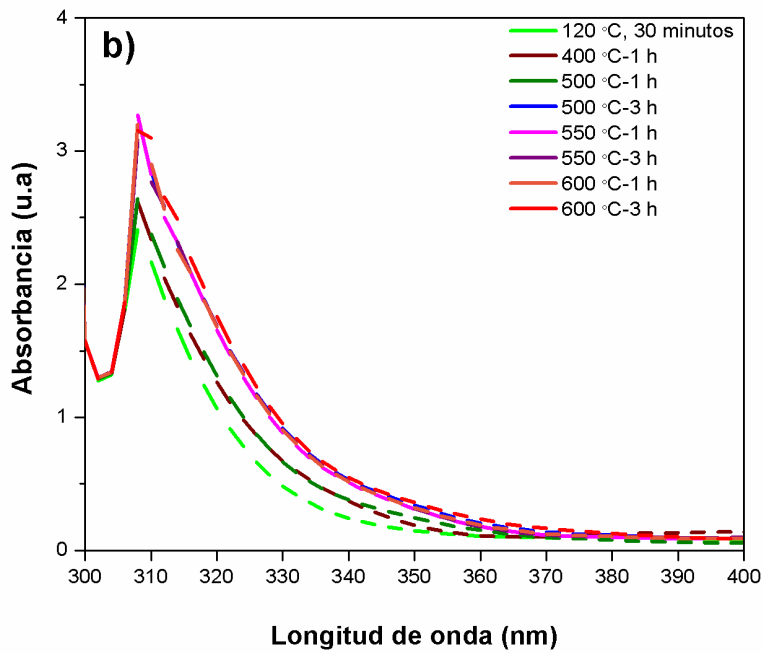
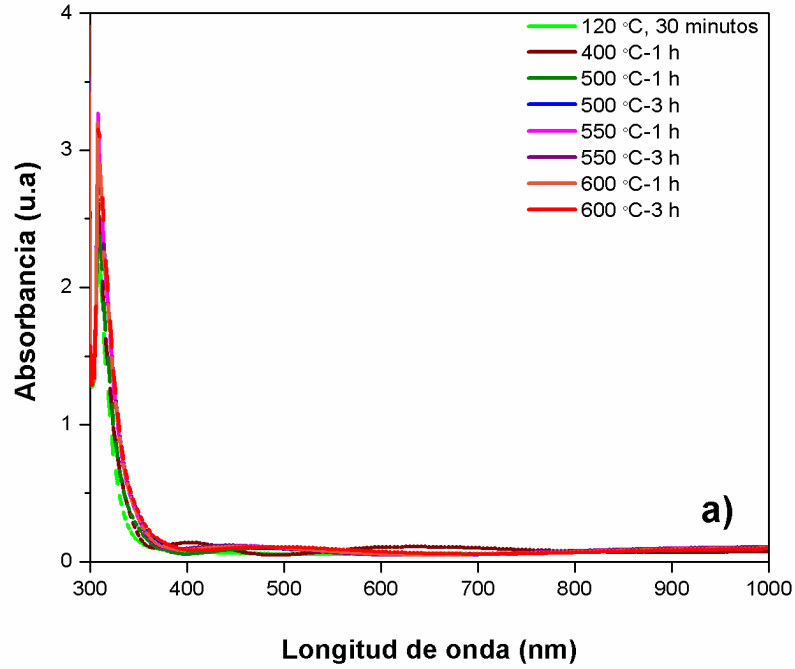
En este apartado se presentan los resultados obtenidos de las películas de TiO<sub>2</sub>-mp con PVP denominado inicial ó del 20% (0.45 gramos).

En la figura 32 se presentan los espectros obtenidos de las películas del TiO<sub>2</sub>-mp en función de su temperatura de tratamiento térmico. Para el caso de la muestra secada 120 °C-30 minutos, ésta presenta una transmitancia del 80-90% y una reflectancia del 8-10% en la región UV-VIS-NIR. Posee una absorción aproximadamente a 320 nm, esto se le atribuye a la absorción óptica del TiO<sub>2</sub> amorfo y del PVP. La muestra a 300 °C-1 hora, presenta la transmitancia más baja debido a la descomposición/calcinación del polímero, esta muestra tiene un color ámbar debido a esto. Dando como resultado que la transmitancia se reduzca en el rango de 300-600 nm. La muestra a 400 °C-1 hora comienza a mostrar ondas en su espectro y tiene una absorción muy similar a la muestra de 120 °C-30 minutos. Al incrementar la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico, todos los espectros muestran una alta transparencia de valores entre 75-90% mostrando los mismos patrones de interferencia. Mismo comportamiento sucede con los resultados de reflectancia, sin embargo, la muestra a 550 °C-3 horas es la que posee menor reflectancia en comparación con las muestras con tratamiento térmico por arriba de 500 °C.

Para poder analizar de otra manera los resultados obtenidos por transmitancia, se calculó la absorbancia de estas mediciones. Los resultados de absorbancia se presentan en la figura 33. En la figura 33-a, en principio se aprecia que todos los espectros poseen la misma absorbancia, sin embargo, es por ello que en la figura 33.b se presenta la misma figura pero con un rango menor. Como se observa aquí la absorbancia de las muestras tratadas a 120 °C-30 minutos y 400, 500 °C-1 hora presentan la absorbancia más baja. Las muestras a 500-3, 550-1, 550-3, 600-1 y 600-3 tienen una mayor absorbancia, posiblemente por que poseen una menor cantidad de polímero en su estructura. Para ello se presenta más adelante un análisis detallado de FTIR de todo el grupo de películas. Todo parece indicar que éstas muestras son las óptimas para ser utilizadas en celdas. Sin embargo, las muestras con tratamiento térmico a 600 °C, (independientemente del lapso de tiempo), hace que las muestras se vuelvan frágiles.

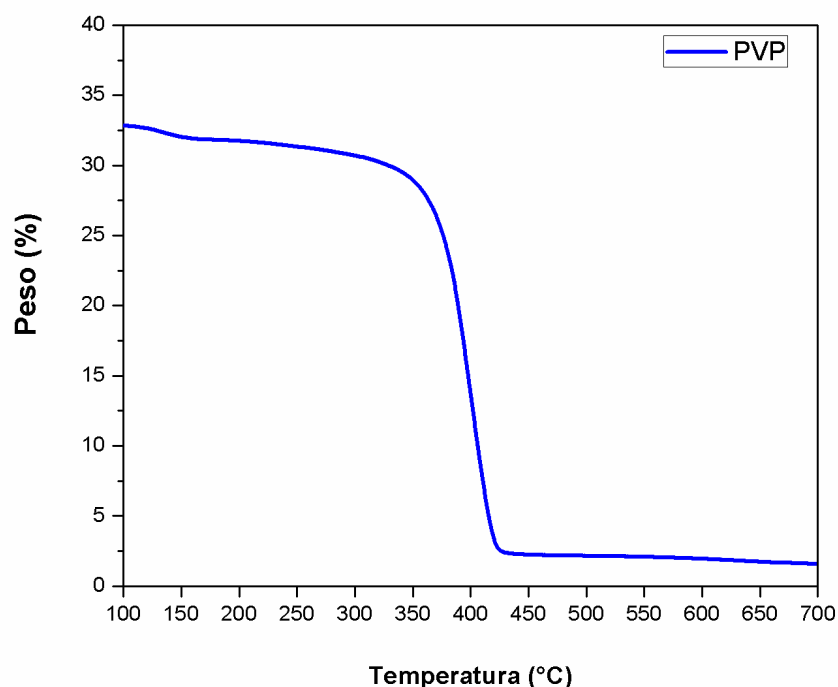


**Figura 32:** Películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  obtenidas a 1000 rpm por spin-coating, con tratamiento térmico a temperaturas de 300 a 600 °C por 1 y 3 horas depositadas sobre vidrio: a) transmitancia y b) reflectancia.



**Figura 33:** Absorbancia de películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  obtenidas por spin-coating a 1000 rpm, con tratamiento térmico a temperaturas de 300 a 600 °C por 1 y 3 horas depositadas sobre vidrio: a) espectro a con longitud de onda de 300-1000 nm y b) espectro a con longitud de onda de 300-400 nm.

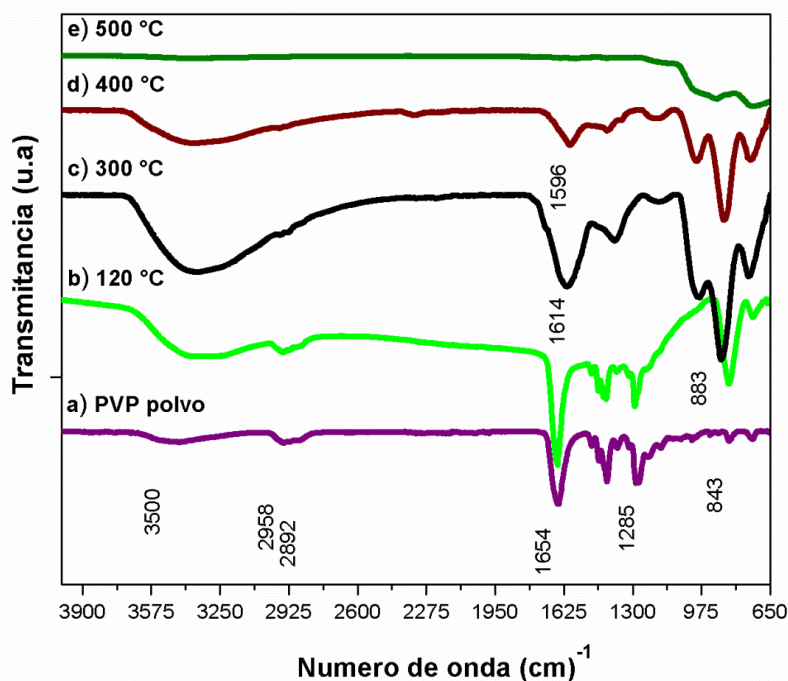
Como se mencionó anteriormente, el PVP es un elemento crucial para entender el comportamiento de la estructura final del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$ . Por ello en la figura 34 se presenta el resultado del análisis termogravimétrico (TGA) de la polivinilpirrolidona. Se observa que el peso inicial del PVP es de alrededor del 33% a 100 °C y éste decrece en un porcentaje muy bajo hasta una temperatura de 400 °C. El cambio crucial se da en aproximadamente a 430 °C ya que el peso que presenta es menor al 5%, además este se mantiene hasta los 700 °C. Con esto se concluye que el PVP se logra calcinar a temperaturas mayores a 430 °C y aun cuando la temperatura se aumente, éste permanece en un porcentaje pequeño ( $\approx 3\%$ ).



**Figura 34:** Espectro termogravimétrico (TGA) de la Polivinilpirrolidona (PVP).

En la figura anterior se mostró el resultado del TGA del PVP, sin embargo, el PVP es sólo uno de varios componentes de la síntesis para obtener el  $\text{TiO}_2\text{-mp}$ , así que

en la siguiente figura se presentan los espectros de FTIR de las películas de TiO<sub>2</sub>-mp preparadas con diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se obtuvo el espectro “base” el cual fue el PVP en polvo, en esta muestra se observan las bandas vibracionales características del PVP: estiramiento del -CH<sub>2</sub> (2958 y 2892 cm<sup>-1</sup>) [114-116], estiramiento del C=O (1654 cm<sup>-1</sup>) [117-119], estiramiento de C-N, C-H (1500-1465 cm<sup>-1</sup>) y C-O (1285 cm<sup>-1</sup>) [120]. La amplia banda cerca de los 3500 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la humedad en la superficie de las muestras y las bandas cerca de 900-800 cm<sup>-1</sup> están relacionadas al titanio [121]. Se observa que a medida que se aumenta la temperatura este espectro decrece hasta disminuir casi en su totalidad la intensidad de las bandas en la muestra a 500 °C, sugiriendo que a esta temperatura los residuos de PVP son mínimos. Las muestras a 600 °C (1 y 3 horas) no se presentan debido a la fragilidad de éstas como se mencionó anteriormente.

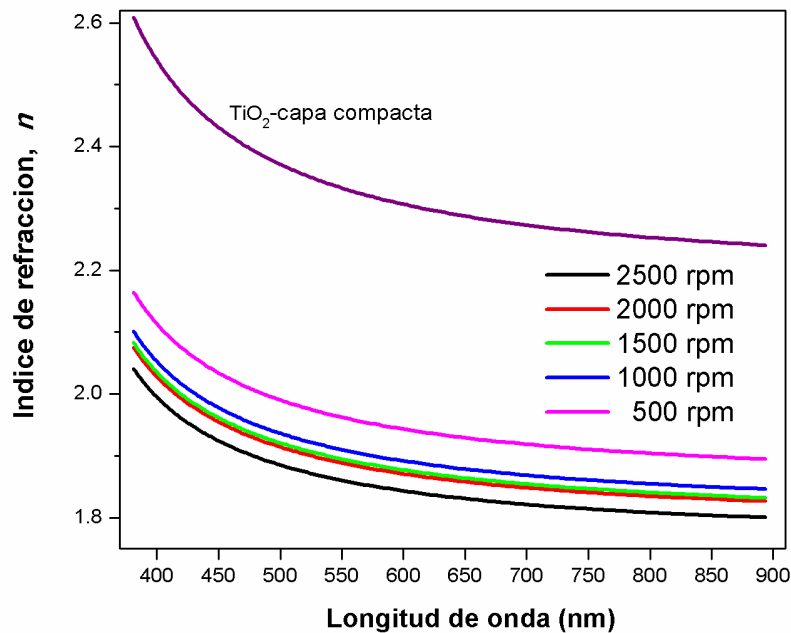


**Figura 35:** Espectros de FTIR de: a) polvo del PVP utilizado. Películas de TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio con tratamientos térmicos por un periodo de 1 hora a temperaturas de: b) 120 °C, c) 300 °C, d) 400 °C y e) 500 °C.

Algo novedoso que se presenta en este trabajo es el cálculo del volumen de porosidad, con la ayuda del índice de refracción de las películas de TiO<sub>2</sub>-mp (figura 36) y el espesor de las mismas (figura 37), depositadas sobre sustratos de silicio. Esta teoría expresa que  $n_{eff}$  está en función del índice de refracción de un medio continuo  $n_c$ , en este caso sería el TiO<sub>2</sub> y del medio dispersado  $n_d$ , si el espesor del medio es mucho mayor que el tamaño del poro se cumple:

$$n_{eff} = \sqrt{(1 - \Phi)n_c^2 + \Phi n_d^2}; \quad \Phi = \frac{n_c^2 - n_{eff}^2}{n_c^2 - n_d^2} \quad (3.4)$$

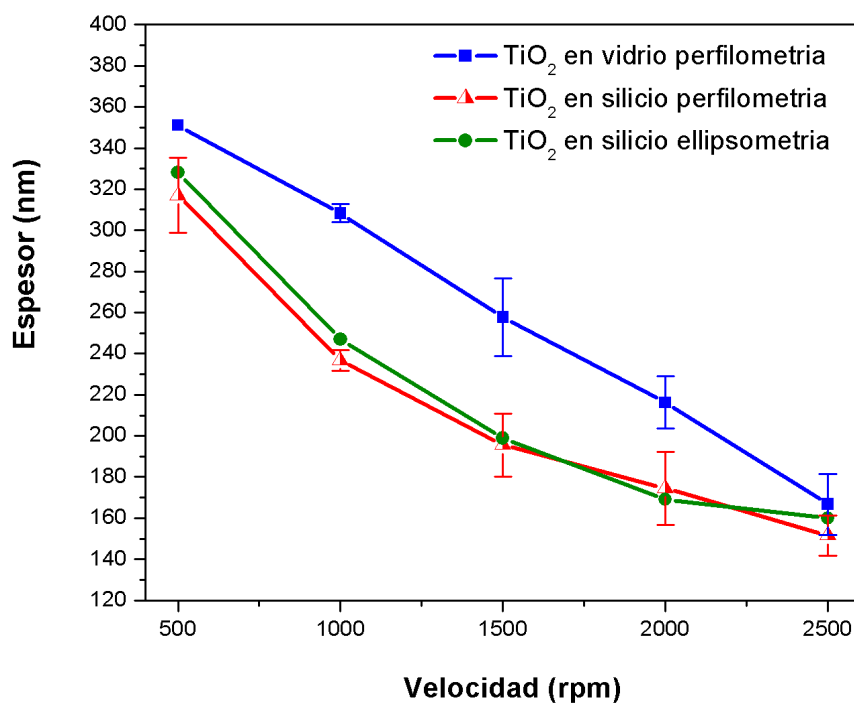
La figura 36 presenta los resultados de la técnica de elipsometría para obtener los índices de refracción de las películas de TiO<sub>2</sub>-cc (referencia) y TiO<sub>2</sub>-mp a distintas velocidades de giro. Todos los valores del índice de refracción utilizados fueron tomados a una longitud de onda de 800 nm, donde las mediciones tienen menos variaciones. Los valores obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 4.



**Figura 36:** índice de refracción de películas de TiO<sub>2</sub>-mp depositadas sobre silicio a diferentes revoluciones por minuto, con tratamiento térmico de 550 °C por 3 horas.



Al hacer los cálculos de porosidad volumétrica, se obtuvo una relativa baja porosidad menor al 50%. La muestra de  $\text{TiO}_2$ -mp a 500 rpm, fue la que presentó la porosidad más baja (33.3%). Las muestras obtenidas entre 1000 y 2500 rpm, presentaron valores similares, sin embargo, su morfología varía de una muestra otra. En la figura 37 se observan los espesores obtenidos del  $\text{TiO}_2$ -mp sobre silicio y vidrio. Para el caso de las muestras depositadas sobre silicio, se observa que el espesor decrece cuando se aumentan las revoluciones por minuto. Los resultados son congruentes entre la técnica de elipsometría y la de perfilometría. Para el caso de las muestras de  $\text{TiO}_2$ -mp depositadas sobre vidrio, el espesor es de 30-60 nm mayor en comparación con las depositadas en silicio.



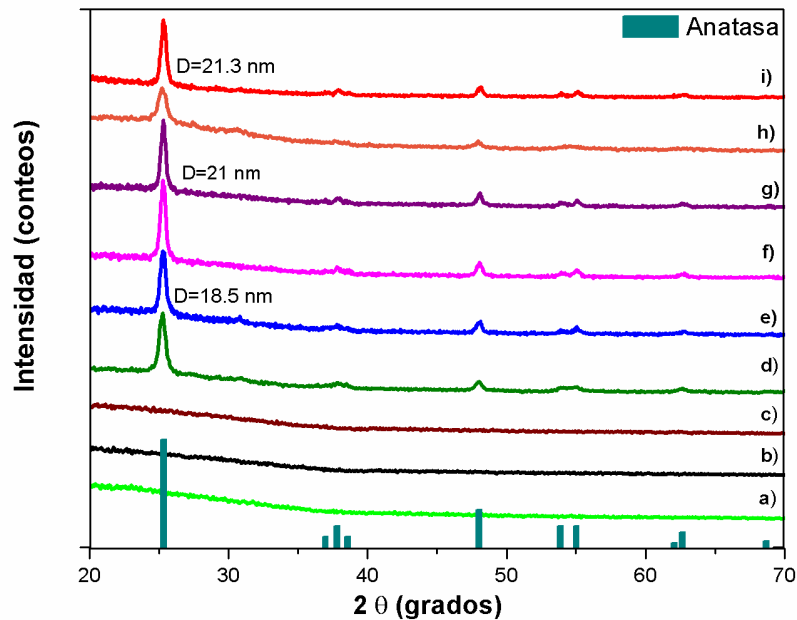
**Figura 37:** Espesores de películas obtenidos por las técnicas de perfilometría y elipsometría del  $\text{TiO}_2$ -mp depositadas sobre silicio y vidrio a diferentes revoluciones por minuto, con tratamiento térmico de 550 °C por 3 horas. Las barras indican el valor mayor y menor de los valores promediados.



| Velocidad<br>rpm | Espesor <sup>a</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp sobre<br>vidrio (nm) | Espesor <sup>b</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp sobre<br>silicio (nm) | n <sub>eff</sub> | Porosidad<br>(Φ <sub>a</sub> ,%) |
|------------------|---|--|------------------|----------------------------------|
| 500              | 351   | 317  | 1.928            | 33.3                             |
| 1000             | 308   | 241  | 1.839            | 41.6                             |
| 1500             | 258   | 203  | 1.841            | 41.4                             |
| 2000             | 216   | 168  | 1.853            | 40.3                             |
| 2500             | 172   | 146  | 1.816            | 43.6                             |

**Tabla 4:** Promedio de espesores obtenidos del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio y silicio. El espesor del TiO<sub>2</sub>-mp sobre el silicio es de alrededor de 30 a 60 nm más pequeño, debido a la superficie del sustrato. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

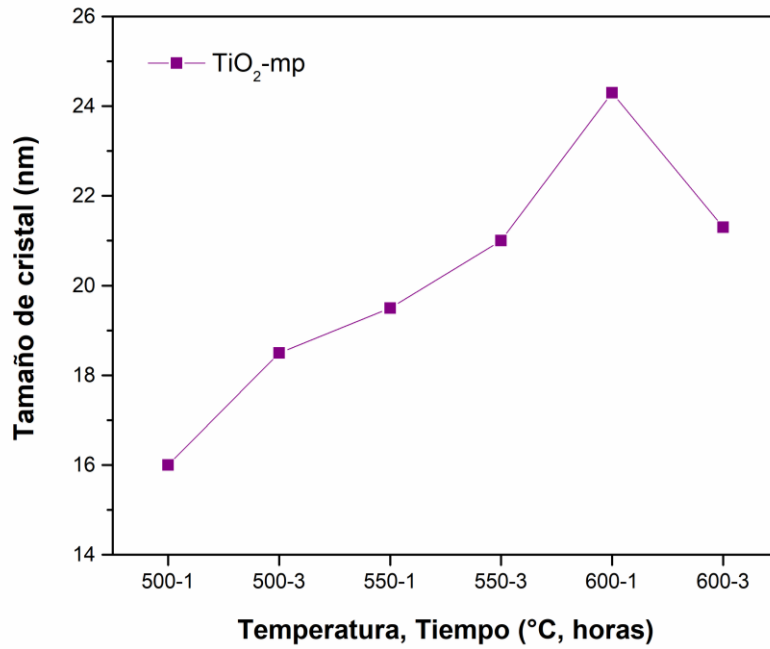
En figura 38 se presentan los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX) de las muestras de TiO<sub>2</sub>-mp depositadas sobre vidrio y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Como se observa, las muestras por debajo de 400 °C son amorfas, lo cual es congruente con el análisis termogravimétrico del PVP. Es decir el PVP todavía se encuentra en la matriz del material y es por ello que no permite que el material cristalice. Cuando la temperatura se aumenta a 500 °C, 550 °C ó 600 °C es cuando comienzan a observarse picos bien definidos de la fase anatasa (JCPDS no. 211272) con estructura tetragonal. La intensidad del pico centrado a 25.30° está asignado al plano (101) y los picos con menor intensidad a 37.98°, 48.09°, 53.96°, 55.06° y 62.80°, pertenecen a los planos (004), (200), (105), (211) y (204) respectivamente.



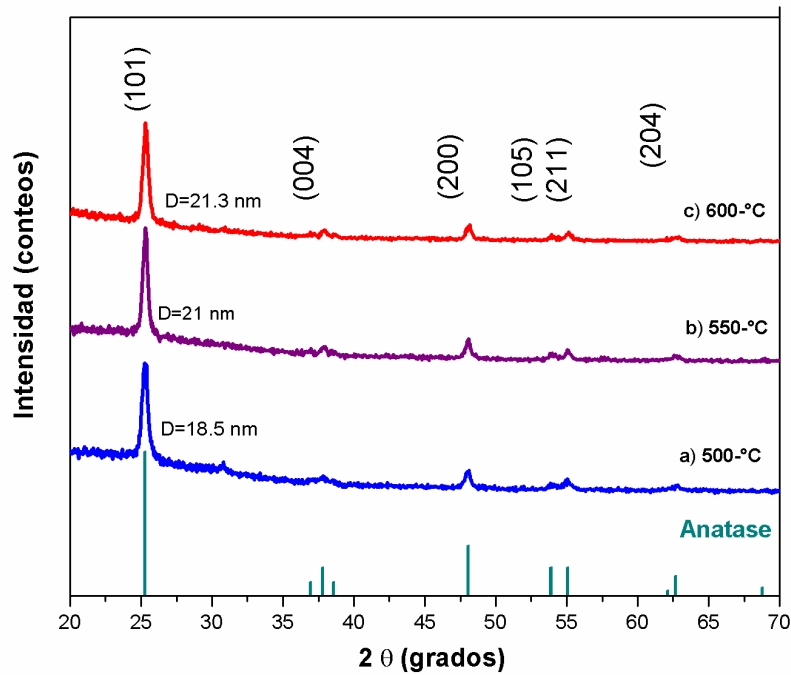
**Figura 38:** Espectros de difracción de rayos X (DRX) de películas de TiO<sub>2</sub>-mp: a) 120 °C-30 minutos, b) 300 °C-1 hora, c) 400 °C-1 hora d) 500 °C-1 hora, e) 500 °C-3 horas, f) 550 °C-1 hora, g) 550 °C-3 horas, h) 600 °C-1 hora e i) 600 °C-3 horas.

En la figura 39 se encuentran los valores de los tamaños de cristal obtenidos de los difractogramas de rayos X. Se observa que el tamaño de cristal aumenta conforme aumenta la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Excepto en la muestra de 600 °C-3 horas. Por ejemplo, el tamaño de cristal de la muestra a 550 °C incrementó de 19.5 a 21 nm, cuando el tiempo aumentó de 1 a 3 horas.

En la figura 40, se pueden apreciar mejor los espectros de DRX de las muestras de TiO<sub>2</sub>-mp tratadas a 500, 550 y 600 °C por 3 horas.



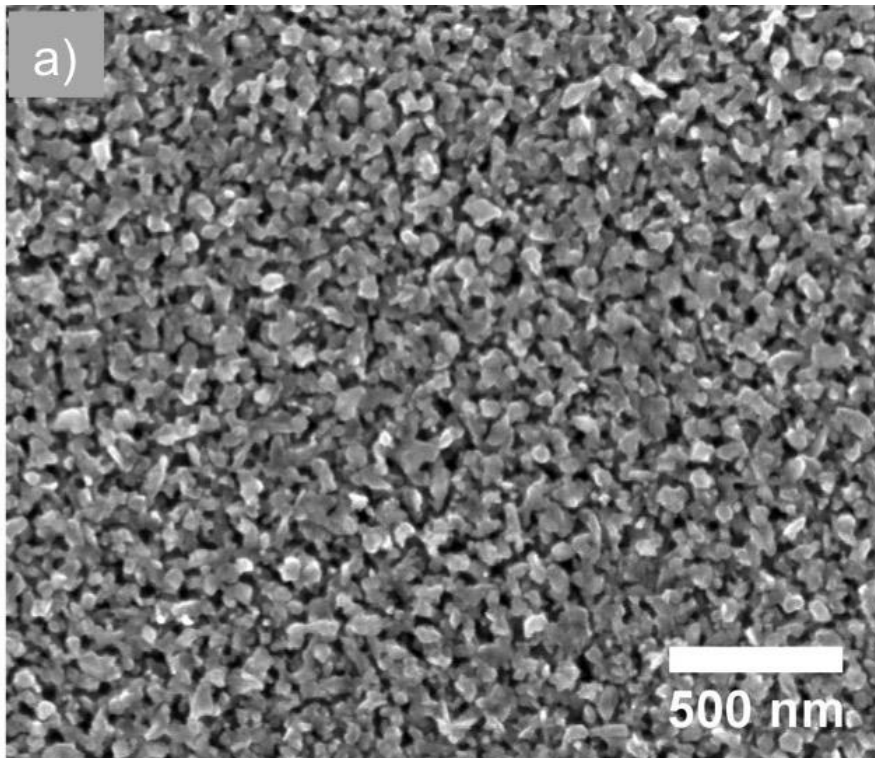
**Figura 39:** Tamaños de cristal de las películas de TiO<sub>2</sub> mp por spin-coating a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico en correspondencia con la figura 38.

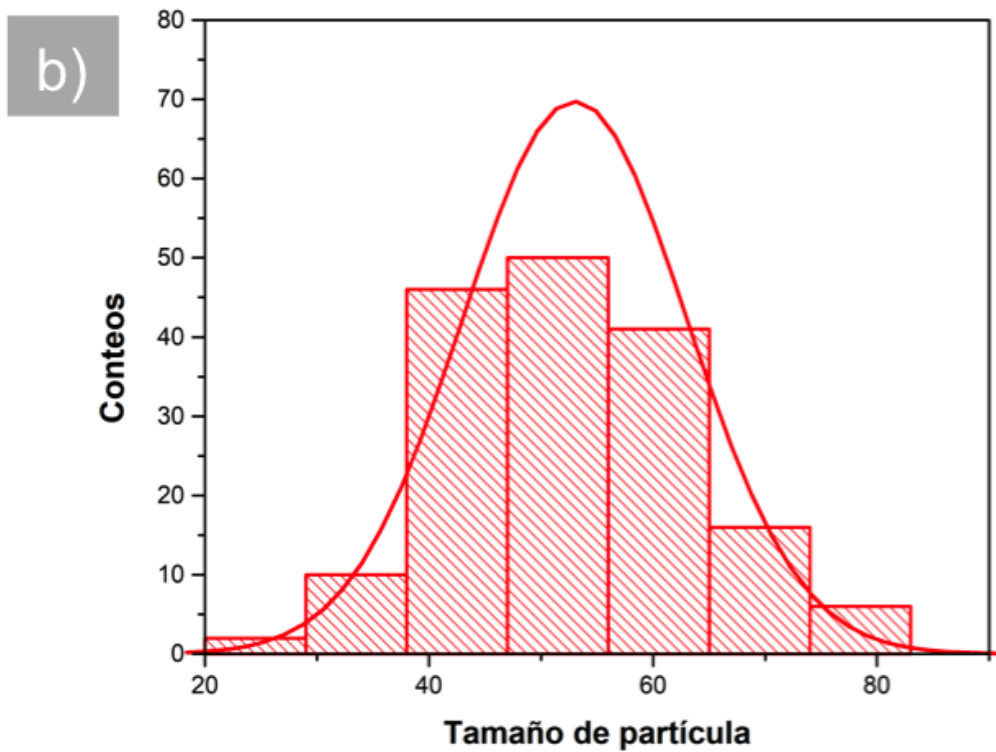


**Figura 40:** Espectros de difracción de rayos X (DRX) de las mejores 3 condiciones del TiO<sub>2</sub>-mp: a) 500 °C-1, b) 550 °C y 600 °C. Todas fueron horneadas por 3 horas.

En la figura 41 se presenta la morfología obtenida de la muestra de TiO<sub>2</sub>-mp tratada térmicamente a 500 °C-1 hora. Se observa una estructura homogénea, con mesoporos y tamaños de partícula promedio de 50 nm. En la figura 41.b se presenta la distribución gaussiana del tamaño de las partículas, se observa que los tamaños van de 20 a 80 nm, la mayor cantidad de tamaño de partícula se encuentran entre 40 y 60 nm, los tamaños de 20 y 80 nm tienen bajos conteos.

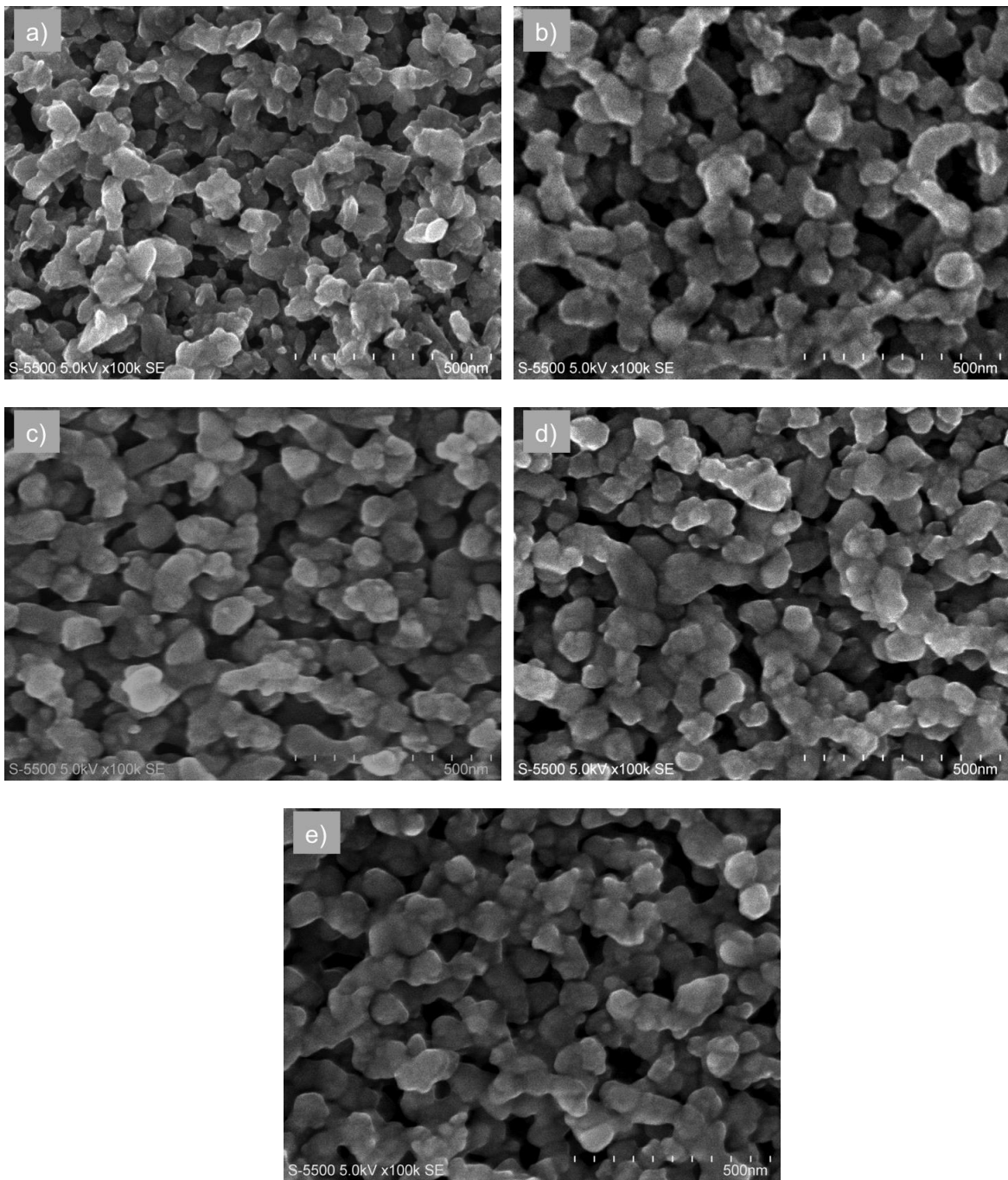
Los tamaños promedio de partículas y de poros obtenidos tienen gran concordancia con estructuras reportadas de alta eficiencia. Sin embargo, el área abierta (porosidad), es baja y esto puede influir en una baja eficiencia de las celdas solares.





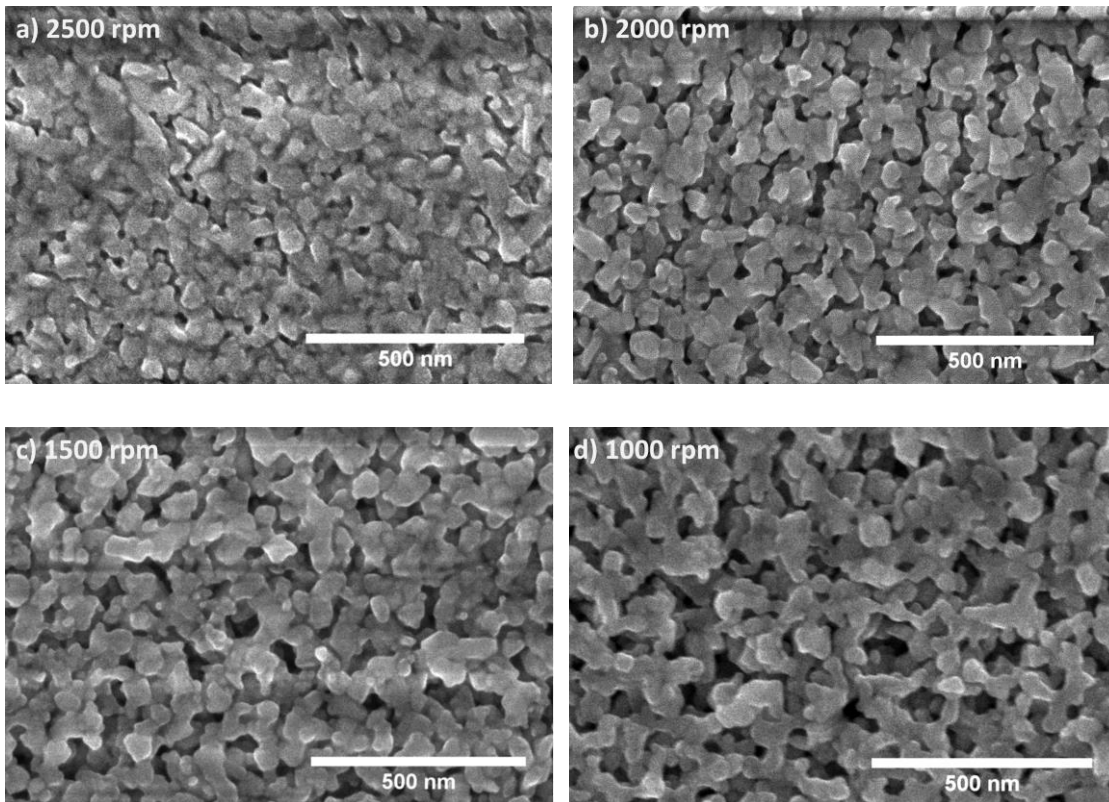
**Figura 41:** Micrografías de SEM de películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$ : a) muestra depositada a 1000 rpm por spin-coating, tratada térmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ -1 hora y b) conteos de partículas de la muestra 41.a.

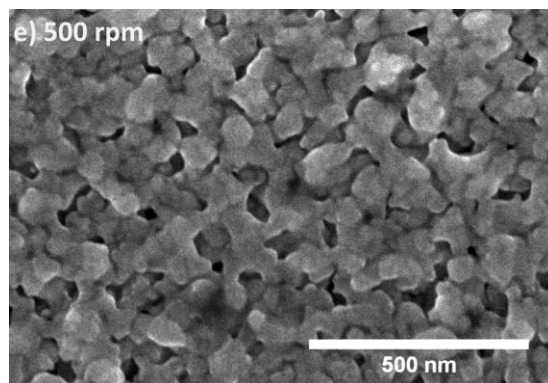
En la figura 42 se presenta la morfología obtenida por el MEB de las superficies del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  tratadas térmicamente a  $500$ ,  $550$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 y 3 horas. En todas las imágenes se observa una red tridimensional con tamaños de partícula muy similares entre ellas, con “huecos” negros lo cual es la porosidad del material.



**Figura 42:** Micrografías de SEM de películas de TiO<sub>2</sub>-mp, depositadas a 1000 rpm por spin-coating, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: a) 500 °C-3 horas, b) 550 °C-1 hora, c) 550 °C-3 horas, d) 600 °C-1 hora y e) 600 °C-3 horas.

En la figura 43 se muestran las micrográficas de superficie obtenidas del MEB, de películas de  $\text{TiO}_2$ -mp preparadas a diferentes velocidades de giro (rpm), todas las muestras tuvieron un tratamiento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ - 3 horas. Se puede observar que la superficie porosa del  $\text{TiO}_2$  disminuye cuando la velocidad de giro aumenta en el rango de 1000 a 2500 rpm. De entre todas las muestras, la muestra preparada a 1000 rpm, es la que mayor poros presenta (43.d). La muestra preparada a 500 rpm (43.e), es la que menor porosidad posee ya que se observa solamente un cúmulo de material de tipo compacto, debido a que la velocidad no es óptima para que el material se disperse y pueda formarse la estructura. Los tamaños de poros obtenidos oscilan en el rango entre 10 y 30 nm.

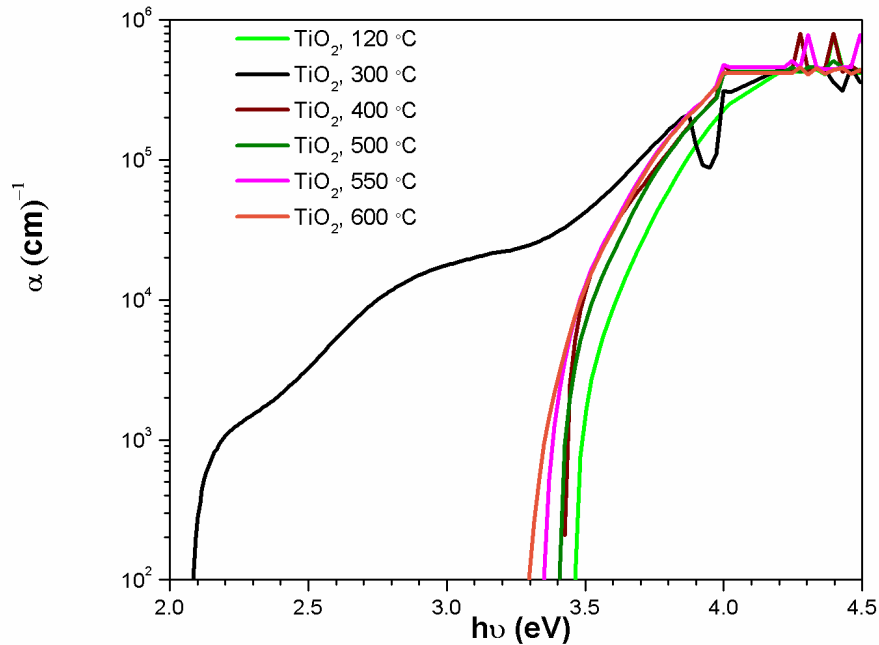




**Figura 43:** Micrografías de SEM de películas de TiO<sub>2</sub>-mp, depositadas a diferentes rpm's: a) 2500, b) 2000 c) 1000 d) 2000 y e) 500. Todas fueron tratadas térmicamente a 550 °C-3 horas.

En la figura 44 se presenta el comportamiento de  $\alpha$ , el cual permite estimar la brecha de energía ( $E_g$ ) de las muestras de TiO<sub>2</sub>-mp a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Las muestras preparadas a 120 y 400 °C presentan una intersección a 3.5 y 3.4 eV, respectivamente. Para el caso de la muestra tratada a 300 °C, presenta un espectro de 2.1 eV, debido a que la muestra es de color café oscuro debido a la quema del polímero. Los resultados para las muestras a 500, 550 y 600 °C, se obtuvieron valores de 3.4, 3.35 y 3.3 eV. Es decir, conforme aumentó la temperatura, su brecha decreció. El lapso de 3 horas de tratamiento térmico no tuvo ningún resultado significativo, es por ello que sólo se presentan los resultados obtenidos a 1 hora.





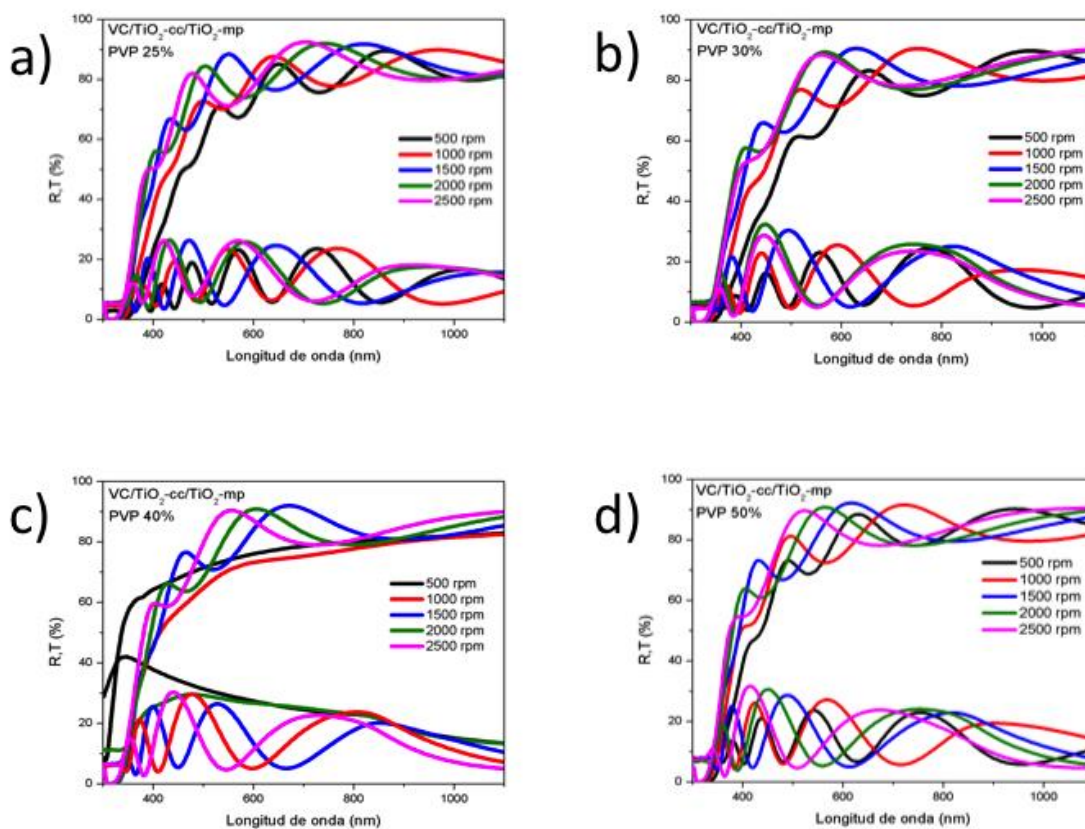
**Figura 44:** Gráfico para estimar la brecha de energía ( $E_g$ ) de muestras de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  a diferentes temperaturas de tratamiento térmico por periodo de 1 hora.

#### 4.1.2 $\text{TiO}_2\text{-mp}$ (PVP del 25-50%)

En este apartado se presentan los resultados obtenidos del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  con la modificación de porcentaje del polímero PVP con variaciones del 25 al 50%. Estos experimentos se hicieron con la finalidad de obtener mayor porosidad en las películas de  $\text{TiO}_2$ , aumentando el área superficial para una mayor infiltración de perovskita y por ende una mayor eficiencia.

En la figura 45 se presentan los resultados de transmitancia y reflectancia de las películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  depositadas sobre vidrio/ $\text{TiO}_2\text{-cc}$  a porcentajes de PVP del 25, 30, 40 y 50% y preparadas a diferentes rpm por la técnica de spin-coating.

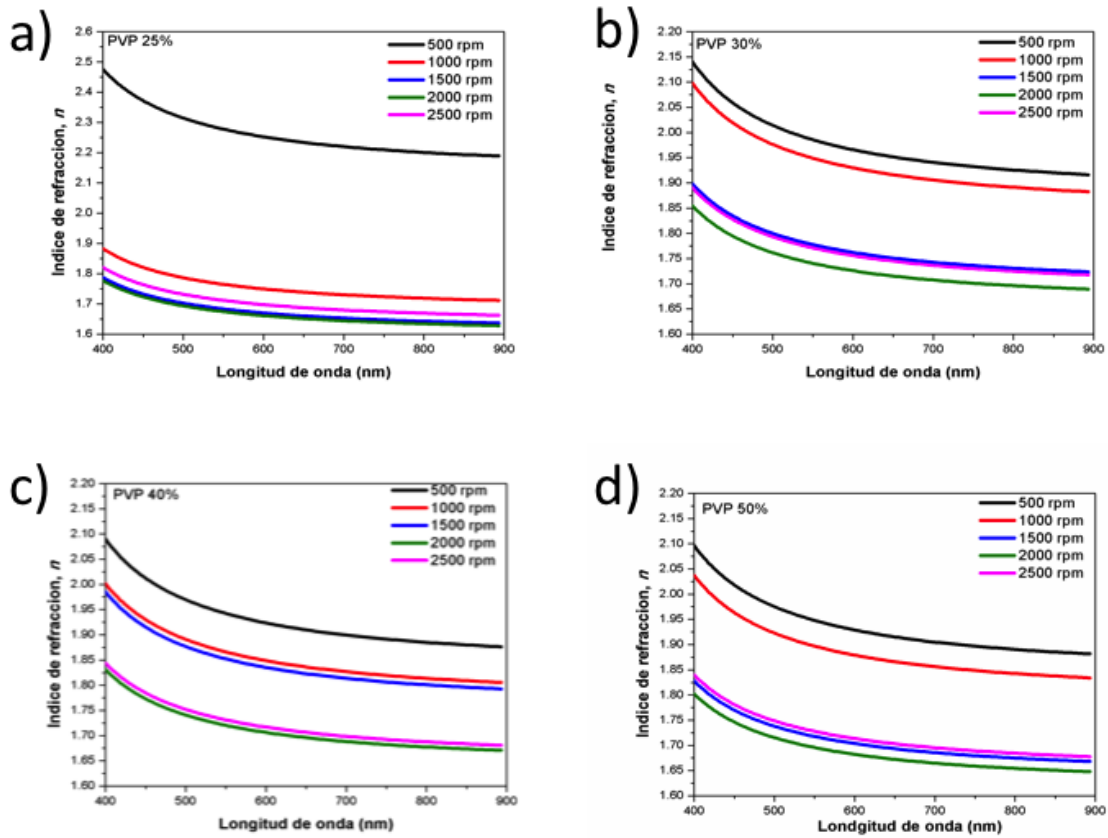
En esta imagen es posible apreciar, que todas las condiciones presentan una transmitancia del 80% y una reflectancia del 20%. Se observa que para todos los porcentajes utilizados las películas a 500 rpm son las que se presentan una absorción a una longitud mayor, esto debido a que presentan el espesor más grueso de entre todas las muestras, caso contrario en el caso de las muestras a 2000 y 2500 poseen una transmitancia a menor longitud onda.



**Figura 45:** Transmitancia y reflectancia de películas  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  preparadas a diferentes velocidades de giro (500,1000, 1500, 2000 y 2500 rpm) por spin-coating y a diferentes % de PVP: a) 25%, b) 30%, c) 40% y d) 50%.

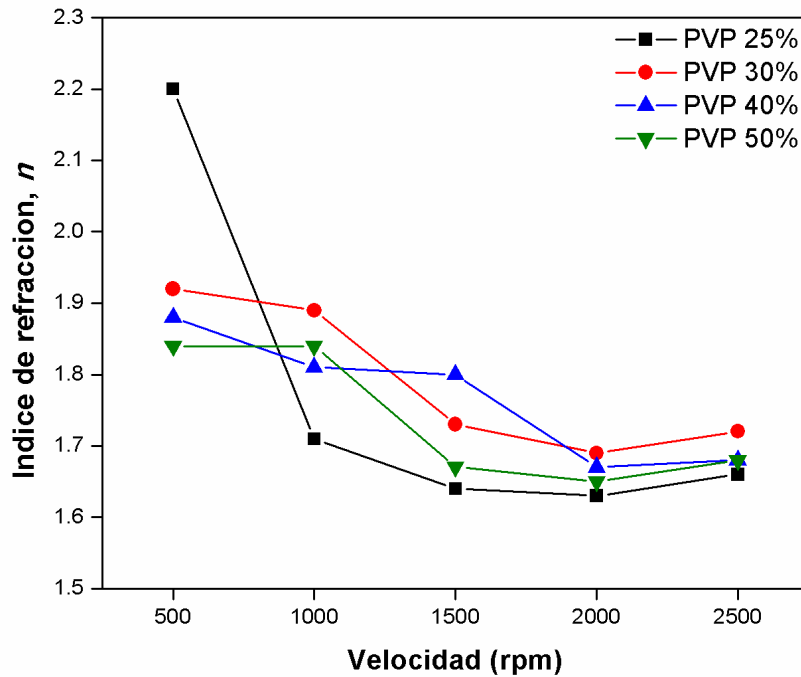
Como parte fundamental del estudio del volumen de porosidad volumétrica es indispensable conocer el índice de refracción de las películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$ . En la

figura 46 se presentan los resultados obtenidos de índice de refracción de películas de  $\text{TiO}_2$ -mp, variando el porcentaje de PVP (25, 30, 40 y 50%) y de velocidades (500-2500) de giro por spin coating. Los valores obtenidos oscilan entre 1.6 y 2.20. En las 4 figuras se aprecia que la muestra a 500 rpm (color negro), es la que posee el índice mayor de refracción, indicando una porosidad baja (muestra compacta), ya que la velocidad es muy baja y el material no logra depositarse homogéneamente, así mismo el solvente no logra evaporarse. La muestra al 25% (46.a) mostró la mayor homogeneidad en todas las películas (valores similares obtenidos). Para los resultados de 30, 40 y 50% las muestras obtenidas a 1000 rpm obtuvieron altos índices de refracción en comparación con las muestras a 1500, 2000 y 2500 rpm, lo cual indica que la condición a 1000 rpm no es la óptima para la fabricación de películas altas en porosidad para este caso cuando el porcentaje de PVP es cambiado.



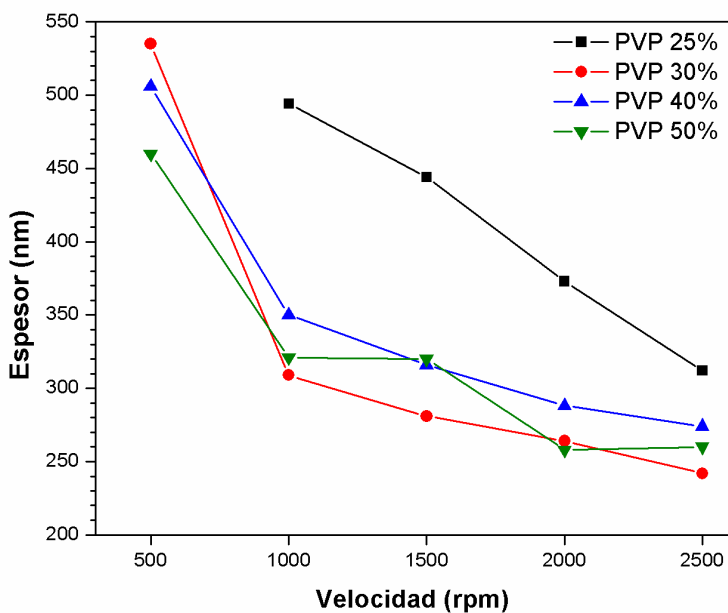
**Figura 46:** Índice de refracción vs longitud de onda de películas  $\text{TiO}_2$ -mp preparadas a diferentes velocidades de giro (500,1000, 1500, 2000 y 2500 rpm) por spin-coating y a diferentes % de PVP: a) 25%, b) 30%, c) 40% y d) 50%.

En la figura 47 se presentan los resultados de índice de refracción obtenidos a una longitud de onda de 800 nm, cuando el espectro es más uniforme. Se observa claramente que los índices de refracción más bajos se obtienen a un porcentaje de 25%, seguido por 50, 30 y 40%. En todas las condiciones a diferentes porcentajes de PVP se observa que los índices comienzan entre 1.85 y 2.2 a 500 rpm, para disminuir entre 1.65 y 1.7 a 1500 y 2000 rpm, indicando por anticipado que estas dos velocidades de giro son las de mayor porosidad volumétrica.

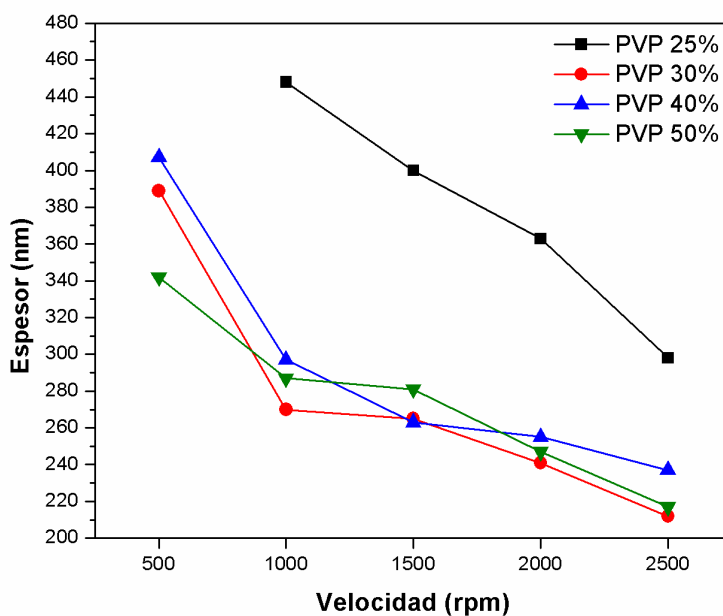


**Figura 47:** Índice de refracción de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a diferentes velocidades de giro (500,1000, 1500, 2000 y 2500 rpm) por spin-coating y a diferentes % de PVP: a) 25%, b) 30%, c) 40% y d) 50%. Valores tomados a 800 nm de longitud de onda (figura 46).

En las figuras 48 y 49 se presentan los espesores obtenidos por perfilometría y elipsometría respectivamente. La figura 48 presenta la disminución del espesor a mayores velocidades de giro para todos los porcentajes de PVP utilizados. Los valores obtenidos a 30, 40 y 50% son muy similares. En cambio, los espesores obtenidos al 25% son los más grandes en comparación con las otras condiciones. En la figura 49, se presenta la misma tendencia, con excepción de que los espesores son menores debido a la utilización de obleas de silicio como sustratos.



**Figura 48:** Espesor por perfilometría de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a velocidades de giro de 500 a 2500 rpm por spin-coating y a porcentajes de PVP del 25 al 50 (tablas 5-8).



**Figura 49:** Espesor por elipsometría de películas TiO<sub>2</sub>-mp preparadas a velocidades de giro de 500 a 2500 rpm por spin-coating y a porcentajes de PVP del 25 al 50 (tablas 5-8).

En las tablas del 5-8 se presentan los resultados de espesor de las muestras a diferentes porcentajes de PVP, depositas a diferentes RPM's por spin-coating y sobre sustratos de vidrio y silicio, así como su porcentaje estimado de porosidad.

| Muestra<br>25% PVP | Espesor <sup>a</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre vidrio<br>(nm) | Espesor <sup>b</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre silicio<br>(nm) | n <sub>eff</sub> | Porosidad<br>(Φ <sub>a</sub> ,%) |
|--------------------|--|---|------------------|----------------------------------|
| 500 rpm            | X  | 268   | 2.2              | X                                |
| 1000 rpm           | 494  | 448   | 1.71             | 52.79                            |
| 1500 rpm           | 444  | 400   | 1.64             | 58.54                            |
| 2000 rpm           | 373  | 363   | 1.63             | 59.34                            |
| 2500 rpm           | 312  | 298   | 1.66             | 56.92                            |

**Tabla 5:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 25% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

| Muestra<br>30% PVP | Espesor <sup>a</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre vidrio<br>(nm) | Espesor <sup>b</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre silicio<br>(nm) | n <sub>eff</sub> | Porosidad<br>(Φ <sub>a</sub> ,%) |
|--------------------|--|---|------------------|----------------------------------|
| 500 rpm            | 535  | 389   | 1.92             | 34.09                            |
| 1000 rpm           | 309  | 270   | 1.89             | 36.89                            |
| 1500 rpm           | 281  | 265   | 1.73             | 51.10                            |
| 2000 rpm           | 264  | 241   | 1.69             | 54.46                            |
| 2500 rpm           | 242  | 212   | 1.72             | 51.19                            |

**Tabla 6:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 30% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

| Muestra<br>40% PVP | Espesor <sup>a</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre vidrio<br>(nm) | Espesor <sup>b</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre silicio<br>(nm) | n <sub>eff</sub> | Porosidad<br>(Φ <sub>a</sub> ,%) |
|--------------------|--|---|------------------|----------------------------------|
| 500 rpm            | 506  | 407   | 1.88             | 37.82                            |
| 1000 rpm           | 350  | 297   | 1.81             | 44.15                            |
| 1500 rpm           | 316  | 263   | 1.80             | 45.04                            |
| 2000 rpm           | 288  | 255   | 1.67             | 56.11                            |
| 2500 rpm           | 274  | 237   | 1.68             | 55.28                            |

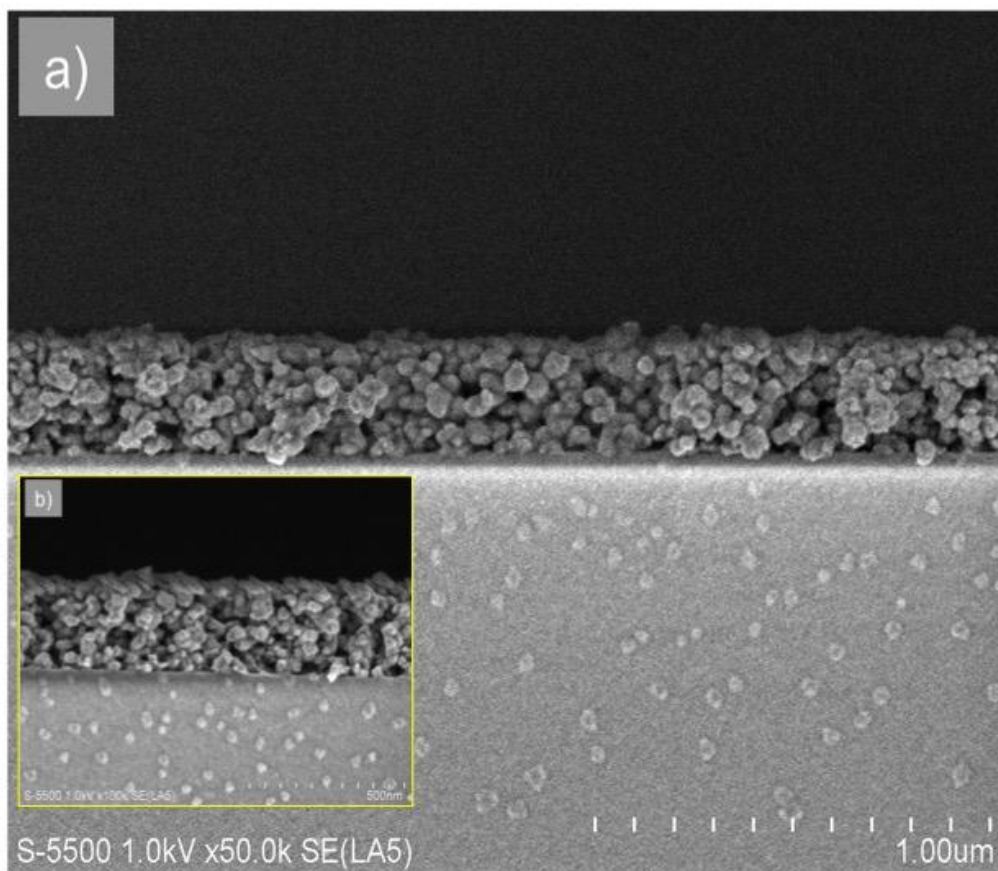
**Tabla 7:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 40% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.



| Muestra<br>50% PVP | Espesor <sup>a</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre vidrio<br>(nm) | Espesor <sup>b</sup> del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre silicio<br>(nm) | n <sub>eff</sub> | Porosidad<br>(Φ <sub>a</sub> ,%) |
|--------------------|--|---|------------------|----------------------------------|
| 500 rpm            | 460  | 342   | 1.84             | 41.47                            |
| 1000 rpm           | 321  | 287   | 1.84             | 41.47                            |
| 1500 rpm           | 320  | 281   | 1.67             | 56.11                            |
| 2000 rpm           | 258  | 247   | 1.65             | 57.74                            |
| 2500 rpm           | 260  | 217   | 1.68             | 55.28                            |

**Tabla 8:** Índice de refracción, promedio de espesores del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio, silicio y volumen de porosidad calculada de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp al 50% de PVP. (a) perfilometría y (b) elipsometría.

En la figura 50 se presenta la sección transversal de una muestra de TiO<sub>2</sub>-mp con PVP al 25% depositada sobre vidrio, se observa que la estructura se deposita muy homogéneamente, formando una red tridimensional muy fuerte después del tratamiento térmico, el espesor que presenta es aproximadamente a 300 nm. Se observa que los huecos es la porosidad del material es bajo, ya es posible observar mucho mayor cantidad de partículas que poros.



**Figura 50:** Micrografías de sección transversal del TiO<sub>2</sub>-mp con PVP al 25%.

## 4.2 Celdas solares de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> basadas en TiO<sub>2</sub> mesoporoso

### 4.2.1 Introducción

En este apartado se presentan las celdas solares obtenidas por baño químico del Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> usado como semiconductor absorbedor soportadas en dióxido de titanio mesoporoso (TiO<sub>2</sub>-mp), así mismo se presenta y discute el uso de una capa sensibilizadora de sulfuro de cadmio (CdS) durante el depósito del absorbedor y sus implicaciones en las características fotovoltaicas resultando en el mejoramiento de la celda fabricada.

Como parte del desarrollo y mejoramiento de este tipo de estructura se hicieron 3 series de celdas solares. En los siguientes apartados se muestra la caracterización y discusión de cada una.

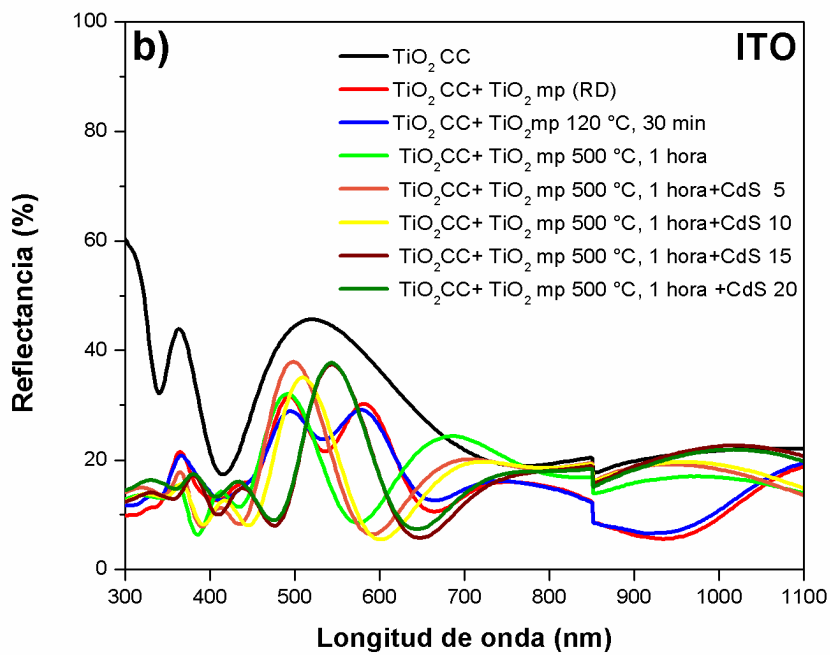
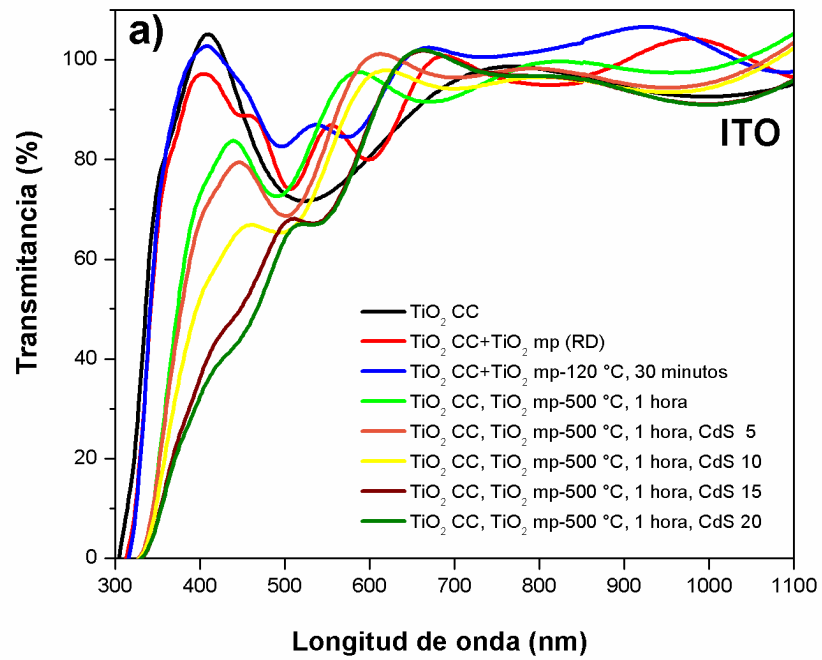
#### 4.2.2 Serie 1

Como parte del estudio de esta serie de celdas se hicieron mediciones de transmitancia y reflectancia sobre el sustrato conductor transparente ITO y con capa compacta de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-cc}$ ), mediciones de corriente vs voltaje y eficiencia cuántica externa para conocer su desempeño fotovoltaico. En la serie 1 se propuso la configuración siguiente: **ITO/ $\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}(\text{PVPI-TT } 500\text{ }^\circ\text{C-1hr})/\text{CdS-SILAR}(5,10,15 \text{ y } 20)/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3/\text{C}/\text{Ag}$**

En la figura 51 se presentan los resultados de transmitancia y reflectancia de la celda denominada serie 1, los resultados que se discuten son en orden sistemático de fabricación del dispositivo. Se observa que la mayor transmitancia se da en las películas de  $\text{TiO}_2$  capa compacta (línea negra) la cual presenta pocas ondulaciones debido posiblemente al bajo espesor (30 nm). Después se depositó la capa de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso ( $\text{TiO}_2\text{-mp}$ ), ésta se midió recién depositada, es decir, sin tratamiento alguno, en el espectro resultante (línea roja), se observa un decremento del 5% en la transmitancia. Continuando con el proceso de fabricación, la celda fue secada a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 minutos para evaporar el solvente utilizado y al ser medida su transmitancia se observó que su espectro (línea azul) es casi igual al del  $\text{TiO}_2$  recién depositada (línea roja), es decir no se observaron cambios significativos después del secado. Los tres espectros mencionados anteriormente tienen una absorción a 320 nm, esto debido muy posiblemente a que los materiales todavía se encuentran en estado amorfo. Como parte del proceso después de depositar la capa mesoporosa del  $\text{TiO}_2$  se dio un

tratamiento térmico a 500 °C por 1 hora, su espectro de transmitancia (línea verde), tuvo una absorción en 340-360 nm, un corrimiento en las ondulaciones, debido posiblemente al aumento de espesor y a la estructura cristalina (anatasa) que presenta a esa temperatura y presentó un decremento del casi 20%. Parte final del proceso de fabricación fueron los sensibilizados con CdS a diferentes ciclos (5,10,15 y 20). En el caso del sensibilizado 5 ciclos (línea naranja) su espectro es muy similar al del TiO<sub>2</sub>-mp debido posiblemente a que la cantidad de material adherido de partículas de CdS es muy poco en la superficie. Se observa que decrece la transmitancia directamente proporcional al aumento de ciclos en CdS. Sin embargo, en las muestras 15 y 20 no hay gran cambio en sus espectros debido en gran parte a la sobre saturación del material sobre la superficie.

Continuando con la caracterización, se midió su reflectancia de la serie 1. Se obtuvo que la reflectancia decreció en todas las muestras en comparación con la muestra de ITO/TiO<sub>2</sub>-cc (línea negra), el TiO<sub>2</sub>- mp recién depositado y con secado a 120 °C por 30 minutos presentaron el mismo espectro, para el caso de las películas con CdS 5 y 10 ciclos se observó una reflectancia muy similar, denotando que no hubo grandes cambios de una muestra a otra, es decir el material posiblemente no se depositó correctamente, misma situación ocurrió en las celdas de 15 y 20 ciclos ambas presentan un espectro muy similar, sin embargo existe un corrimiento de 500 a 550 nm hacia el rojo con respecto a las muestras de 5 y 10.

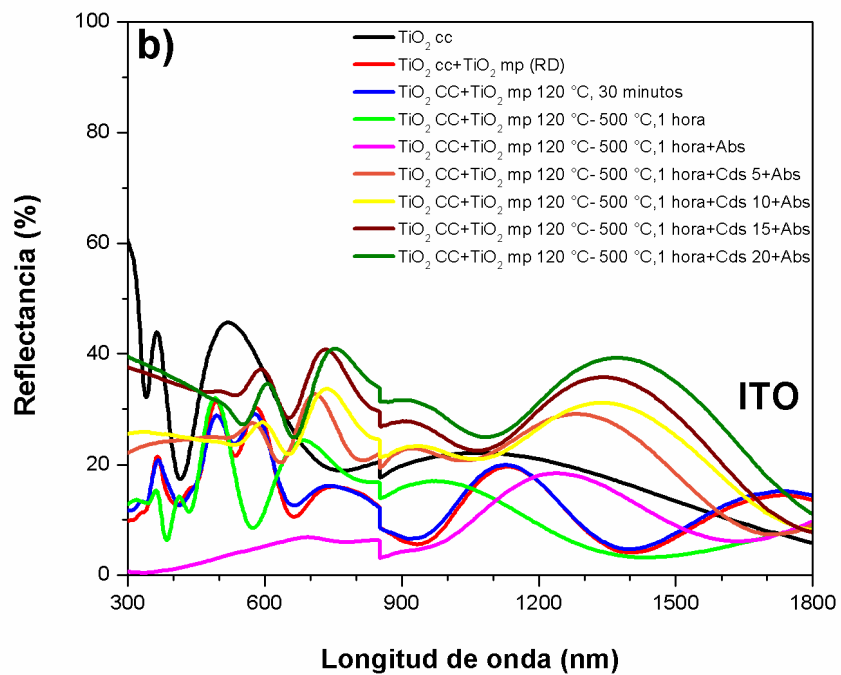
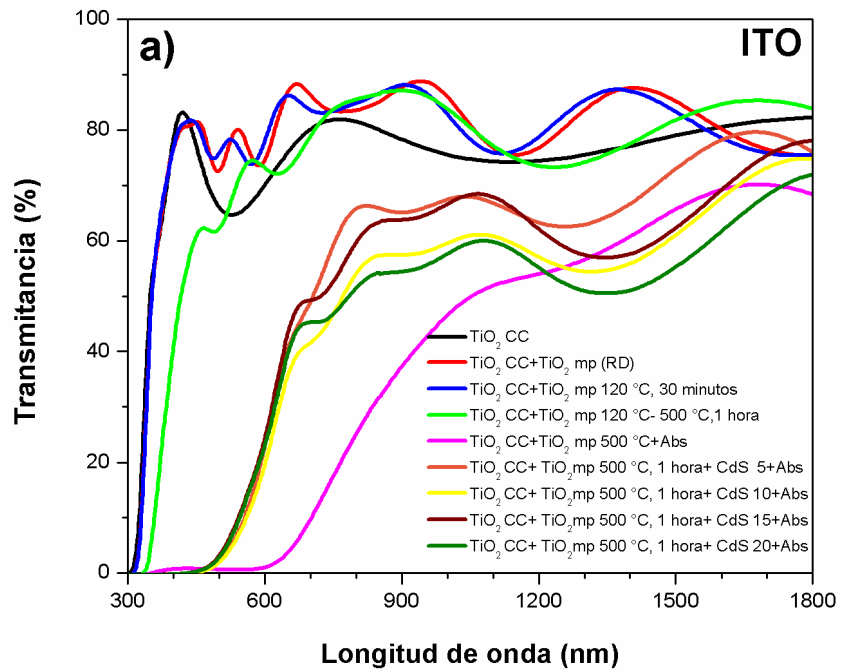


**Figura 51:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  con tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ -1 hora y sensibilizadas con CdS a 5,10,15 y 20 ciclos.

Como segunda parte del estudio de la serie 1, se analizaron las películas con el depósito del absorbedor ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ), para lo cual se hicieron mediciones de transmitancia y reflectancia, a continuación, se presentan los resultados obtenidos.

En la figura 52 inciso a) se presenta la transmitancia de las celdas obtenidas, se obtuvo que el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  depositado sobre ITO/ $\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}$  (línea rosa) presentó la menor transmitancia del grupo de celdas y una absorción en aproximadamente en 900 nm, esto debido a su brecha de energía (1.33 eV). Como parte del procedimiento se depositó el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sobre las celdas con CdS previamente depositado, es decir 5, 10, 15 y 20 ciclos. Todas las celdas obtenidas bajo estas condiciones tienen la misma absorción a 500 nm y poseen un espectro muy similar sin importar el depósito de CdS. El único cambio aparente se da en el % de transmitancia, para el caso de las celdas con 5 y 15 ciclos de CdS su transmitancia es del 65% y para las celdas obtenidas con 10 y 20 ciclos su transmitancia decreció en casi un 10%. No se observó una clara tendencia como sucedió con los resultados presentados en la figura 51.

Continuando con la caracterización de la segunda parte de la serie 1, se midió la reflectancia de las celdas descritas anteriormente. En la figura 52 inciso b) se presentan los resultados obtenidos. En esta figura se observa que, en congruencia con los datos obtenidos de la transmitancia, todas las celdas con CdS sin importar el número de ciclos presentan el mismo espectro, con cambios solamente en su porcentaje de reflectancia. La mayor reflectancia se obtuvo con las muestras a 15 y 20 ciclos de CdS más el depósito del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  y la menor se obtuvo con el absorbedor depositado sobre el ITO/ $\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}$  (sin CdS). Indicando así que el CdS tiene una gran influencia en las propiedades ópticas de las celdas, así como también depende del ciclo de CdS que éste se deposite. Lo cual se corroborará más adelante con las mediciones de corriente vs voltaje de las celdas fabricadas.



**Figura 52:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  con tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ -1 hora, sensibilizadas con CdS a 5, 10,15, 20 ciclos y con depósito de  $(\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3)$ .

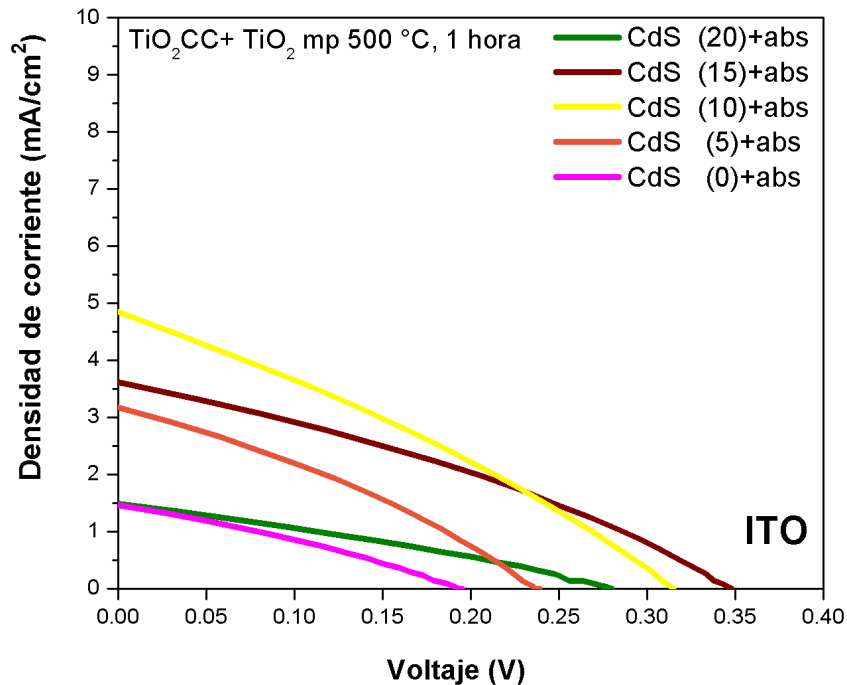
Como parte final de la caracterización de la serie 1, se presentan las propiedades fotovoltaicas de las celdas obtenidas. Primero se presentan los resultados de densidad de corriente vs voltaje y finalmente la eficiencia cuántica externa (EQE)

Las celdas de la serie 1 que se fabricaron y midieron son las siguientes:

- **ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS ( 0)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS ( 5)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS ( 10)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS ( 15)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS ( 20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**

En la figura 53 se presentan los resultados de las curvas, como puede observarse la celda con la menor eficiencia es la celda sin ningún ciclo/depósito de CdS, lo que ocurre en esta celda en particular es que el TiO<sub>2</sub>-mp no presenta una óptima superficie para que el absorbedor se pueda depositar, originando que el Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> se desprenda, cause daños a la celda y no tenga ninguna contribución a la celda. Caso contrario sucede en las celdas que tienen depósitos de CdS, éstas presentaron un mejor efecto fotovoltaico. Sin embargo, la celda con 20 ciclos de CdS tiene la menor eficiencia y valores muy similares a la celda sin CdS, esto posiblemente a un daño en la superficie de la celda, en el momento de su fabricación. Para el caso de las celdas obtenidas con 10 y 15 ciclos de CdS éstas poseen la mayor eficiencia de la serie, debido a la cantidad de CdS depositado, haciendo que la interface entre el TiO<sub>2</sub>-mp y absorbedor mejore, notándose así la influencia del CdS y en particular del ciclo al que fueron fabricadas.

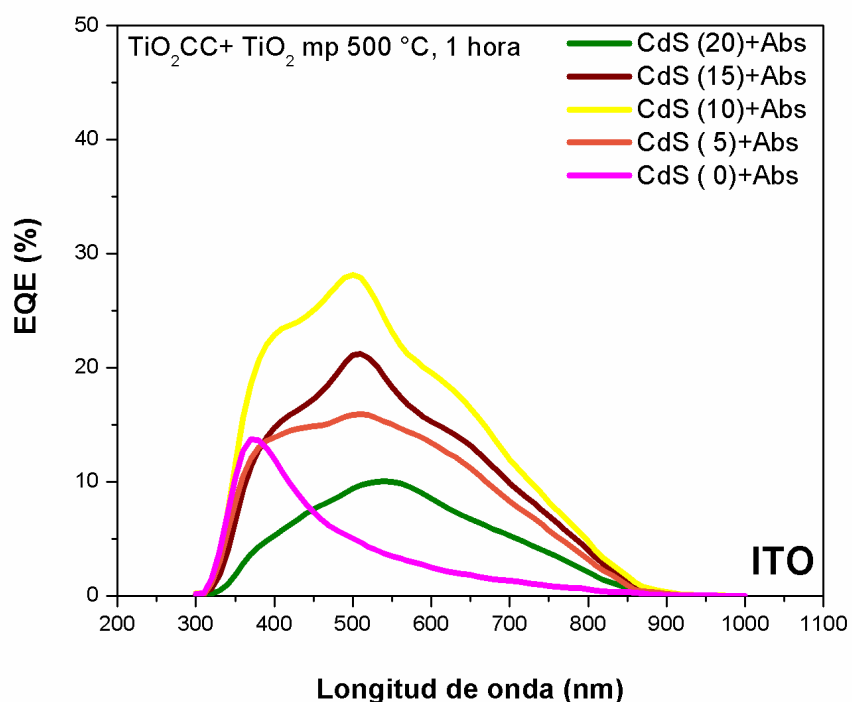




**Figura 53:** Curvas de voltaje vs densidad de corriente de celdas con configuración: ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS-SILAR(5,10,15 y 20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

En la figura 54 se presenta la caracterización de eficiencia cuántica externa de las celdas fabricadas. Con esta medición se pueden correlacionar los datos obtenidos de las curvas de densidad de corriente vs voltaje, como es posible observar la celda sin CdS (línea rosa) presenta la menor contribución con un valor máximo de 15% a 360 nm, señal que se debe en mayor parte al TiO<sub>2</sub>-mp que al absorbedor ya que como se mencionó anteriormente la adherencia entre el TiO<sub>2</sub>-mp y el absorbedor es casi nula. Para las celdas a condiciones de 20 y 5 ciclos de CdS su espectro de eficiencia cuántica externa (EQE) es muy similar entre ellas, con la única diferencia en sus porcentajes máximos que alcanzan valores de 10 y 15% respectivamente.

Las celdas con 10 y 15 ciclos son las que mayor EQE presentan y en congruencia con la figura 53 son las de mayor eficiencia. Los espectros que presentan cambian un poco en comparación a las otras celdas, ya que surge un pico a 500 nm aproximadamente, lo cual hace que su EQE alcance valores máximos de 28% y 20% respectivamente. No obstante, cuando la configuración de celdas planeada funcionó, las bajas eficiencias dieron pauta a hacer mejoras y replantear la configuración. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la serie 2.



**Figura 54:** Porcentaje de eficiencia cuántica de celdas con configuración: ITO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 500 °C-1hr), variando los ciclos de SILAR de CdS (5,10,15 y 20) con Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

### 4.2.3 Serie 2

Como se describió anteriormente debido a las bajas eficiencias obtenidas, se plantearon otras condiciones de fabricación de las celdas, con el fin de aumentar su eficiencia. Estos cambios dieron origen a las celdas serie 2. Cuya variación es principalmente en el sustrato conductor utilizado, ya que debido a la alta resistencia del ITO se optó por utilizar el FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ).

A continuación se presenta la configuración utilizada: **FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 500 °C-1hr)/CdS-SILAR(5,10,15 y 20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**

En la figura 55, se presentan los resultados obtenidos de transmitancia y reflectancia de las celdas de la serie 2. Todas las muestras están depositadas sobre FTO y tienen una capa compacta de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-cc). Se puede observar que la muestra con TiO<sub>2</sub>-mp recién depositado (línea roja) tiene su absorción muy cerca de los 300 nm esto debido a que la respuesta es mayormente generada por el sustrato conductor que por los materiales depositados. Cuando el TiO<sub>2</sub>-mp recibe el tratamiento térmico a 500 °C por un periodo de una hora, éste cambia su espectro (línea verde) debido a que el material ya es cristalino, presentado una absorción entre 360-380 nm característica del TiO<sub>2</sub>. Tomando como referencia la celda de TiO<sub>2</sub>-mp con tratamiento térmico se observa un corrimiento hacia el rojo en todas las muestras con CdS, esto debido a la combinación de materiales y sus brechas de energía, 3.2 eV para el TiO<sub>2</sub> y de 2.4 eV para el CdS. Es claro observar que los cambios en transmitancia son mínimos entre los ciclos de CdS usados (5,10,15 y 20). En el caso del espectro del Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> (*depositado en FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp<sub>500 °C-1 hora</sub>*) es el que menor transmitancia presenta debido a su color característico (*rojizo-oscuro*) y la brecha de energía que posee (1.33 eV), además de solamente un 50 por ciento de transmitancia.

En el caso de las mediciones de reflectancia de la serie 2, éstas se presentan en la figura 55 inciso b). En esta figura se observa que las celdas recién depositada de TiO<sub>2</sub>-mp, secada a 120 °C-30 minutos y TiO<sub>2</sub>-mp con tratamiento térmico a 500

°C-1 hora presentan espectros similares, pero con corrimiento hacia el azul, haciéndose más notorio esto en la celda con tratamiento térmico. En el caso de las muestras con CdS presentan espectros similares para todos los ciclos obtenidos, en congruencia con los resultados de transmitancia. Presentando solamente una ligera diferencia en las muestras, ya que surge un nuevo corrimiento, pero en esta ocasión hacia el rojo en las celdas de 15 y 20 ciclos en comparación con las de 5 y 10 ciclos.

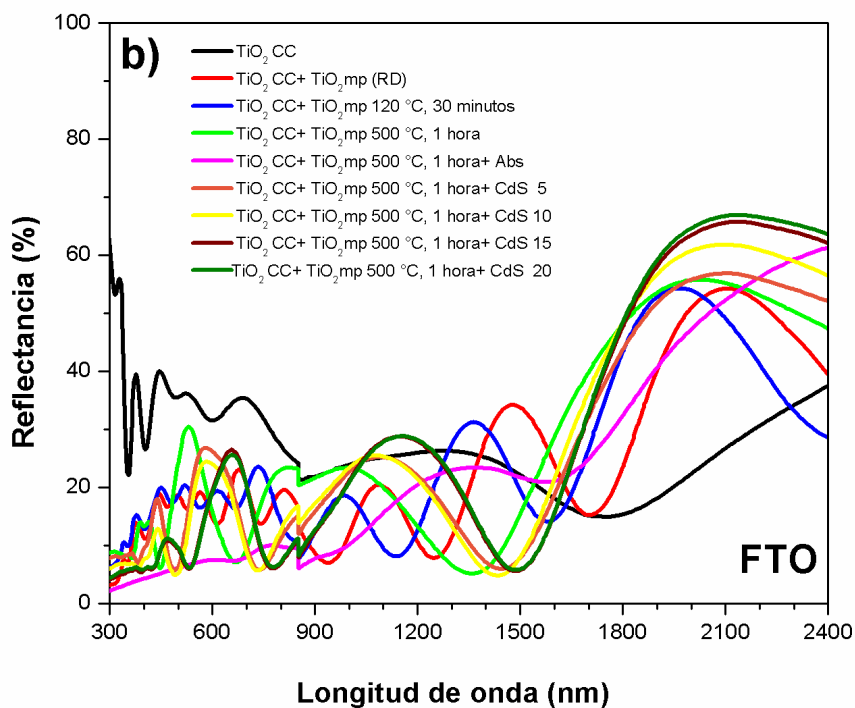
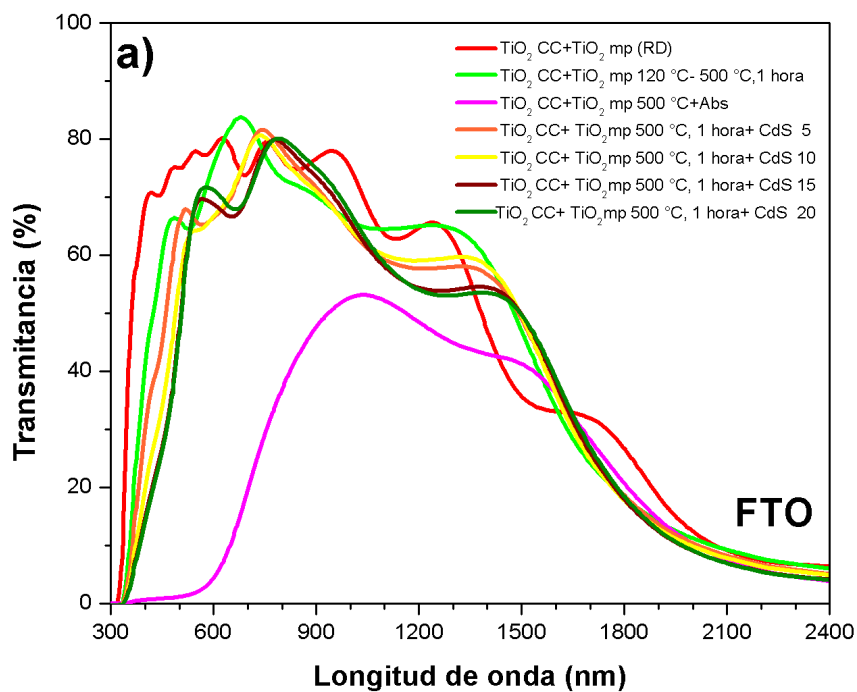
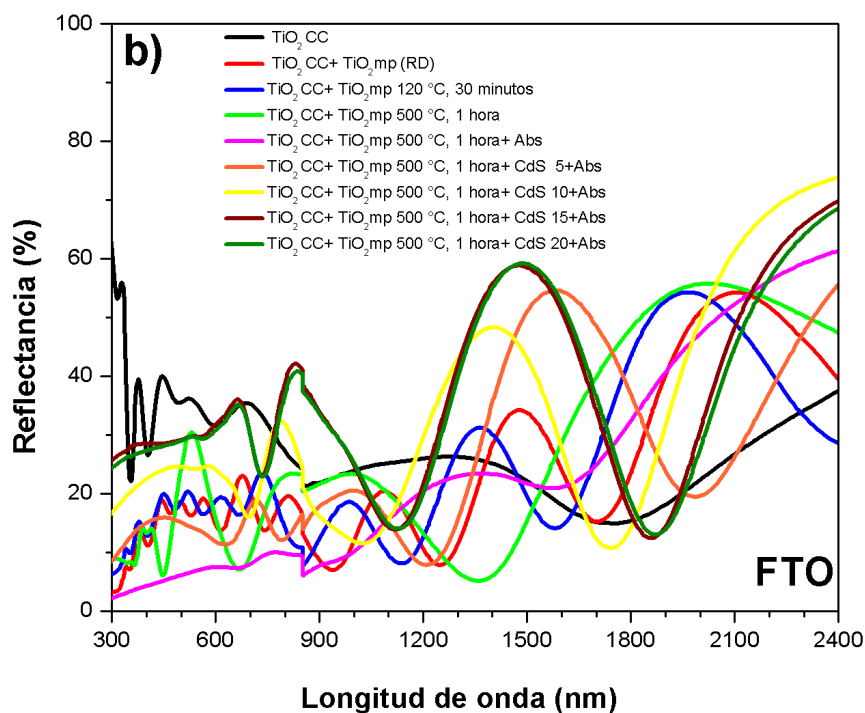
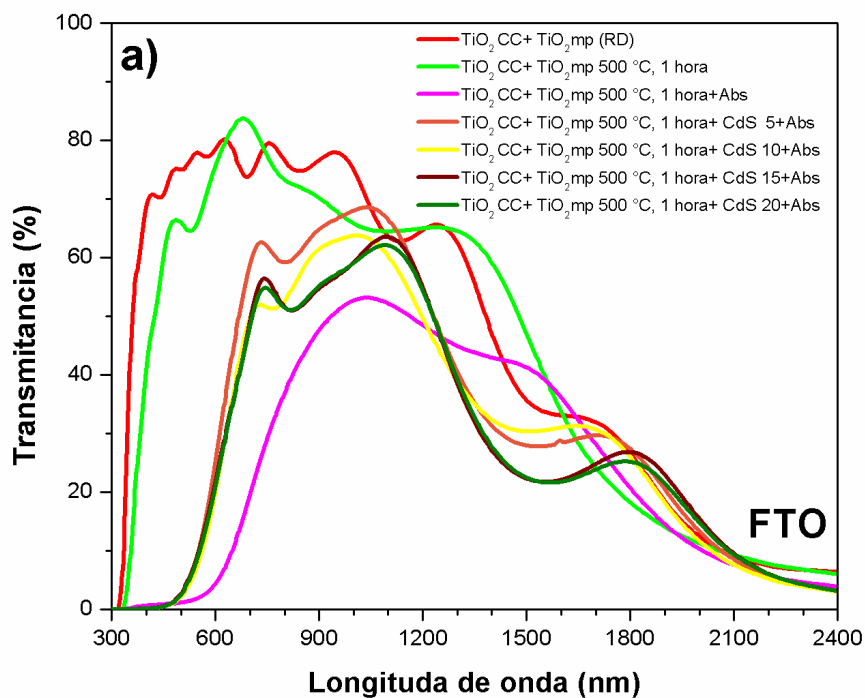


Figura 55: a) transmitancia, b) reflectancia de películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  con tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ -1 hora, sensibilizadas con CdS a 5, 10, 15, 20 ciclos sobre FTO.

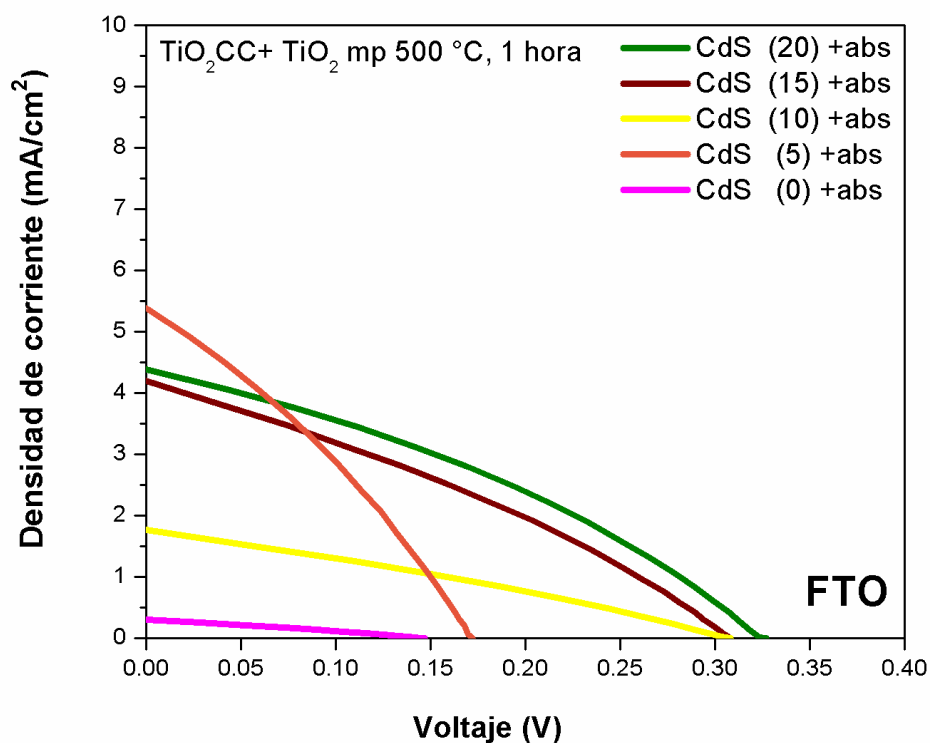
Como parte del estudio sistemático de las celdas fabricadas, se presenta en la figura 56 la transmitancia y reflectancia de las celdas con CdS más el  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ . En esta figura se observa que la transmitancia estas celdas decrecen y cambia su absorción de 400 nm a 500 nm en comparación con las que no tienen el  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ , haciendo que éstas posean una absorción óptima para su uso en celdas solares, ya que se encuentran en el del inicio del verde del espectro visible.

Para el caso de las mediciones de reflectancia se observó que las celdas con 5 ciclos y 10 ciclos presentan picos máximos a 50% y 55%, respectivamente. En las celdas con 15 y 20 ciclos se obtuvo el mismo espectro concluyendo que existe una saturación de CdS ya que sus propiedades ópticas no cambiaron de una condición a otra. Sin embargo, se observa que los espectros de las celdas con y sin  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  tienen grandes cambios en los porcentajes de reflectancia, así como en el corrimiento de éstos al rojo. Esto debido a que el  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  tiene un acabado brillante al ser depositado homogéneamente, originado de esta manera un acabado tipo espejo sobre la superficie.



**Figura 56:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  con tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ -1 hora, sensibilizadas con CdS a 5, 10,15, 20 ciclos y con depósito de  $(\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3)$  sobre FTO.

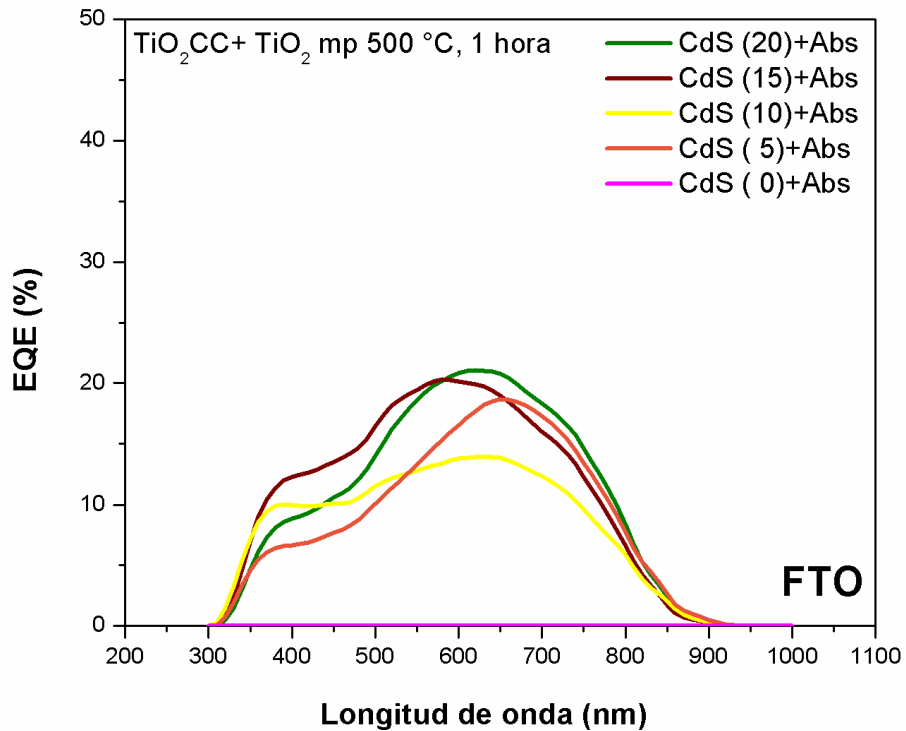
En la figura 57 se presentan los resultados obtenidos de densidad de corriente vs voltaje, en esta imagen es posible observar que la celda sin CdS es la que posee la menor eficiencia, repitiendo la tendencia al igual que en la serie 1. Esto debido nuevamente a la casi nula adherencia del  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  con la capa mesoposora del  $TiO_2$ . Un caso particular fue la celda con 5 ciclos de CdS, la cual presentó la mayor densidad de corriente, pero el voltaje fue 0.17 V, valor muy por debajo de las mejores celdas. Para esta serie 2, la celda con 10 ciclos de CdS no resultó ser la de mayor eficiencia como en la serie 1, si no por lo contrario en las muestras con mayor CdS (15 y 20) fueron las que presentaron una mejor eficiencia. Marcando una posible tendencia que a mayor cantidad/ciclos de CdS sea posible mejorar y aumentar la eficiencia.



**Figura 57:** Curvas de voltaje VS densidad de corriente de celdas con configuración: FTO/ $TiO_2$ -cc/ $TiO_2$ -mp(PVPi-TT 500 °C-1hr)/CdS-SILAR(5,10,15 y 20)/ $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ /C/Ag.



Para finalizar la caracterización hecha a la serie 2, se calculó la eficiencia cuántica externa a las celdas correspondientes a la figura 57. En la figura 58 es posible apreciar que la EQE sin CdS (línea rosa) es nula. Es posible observar que cuando el CdS aumenta de 0 a 5 ciclos, el porcentaje de EQE va de 0 a 18%, indicando la importancia de la existencia del CdS en la celda. Sin embargo, su % de EQE decrece en el rango entre 500 y 400 nm, debido posiblemente al poco espesor de CdS. En congruencia con las curvas de densidad de corriente vs voltaje, la celda con 10 ciclos de CdS tiene un % de EQE relativamente bajo del 12%, derivando así en un comportamiento fotovoltaico medianamente óptimo. En esta celda y al incrementar los ciclos de CdS (15 y 20) se observa que existe una homogeneidad en los espectros obtenidos, ya que estos se mantienen casi iguales durante la medición en comparación con la celda de 5 ciclos. Para el caso de las celdas a 15 y 20 ciclos de CdS, los espectros tienen un punto máximo en 600 y 650 nm respectivamente. Resultado que tiene gran correlación con las eficiencias mostradas en la figura 57.



**Figura 58:** Porcentaje de eficiencia cuántica de celdas con configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 500 °C-1hr), variando los ciclos de SILAR de CdS (5,10,15 y 20) con Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

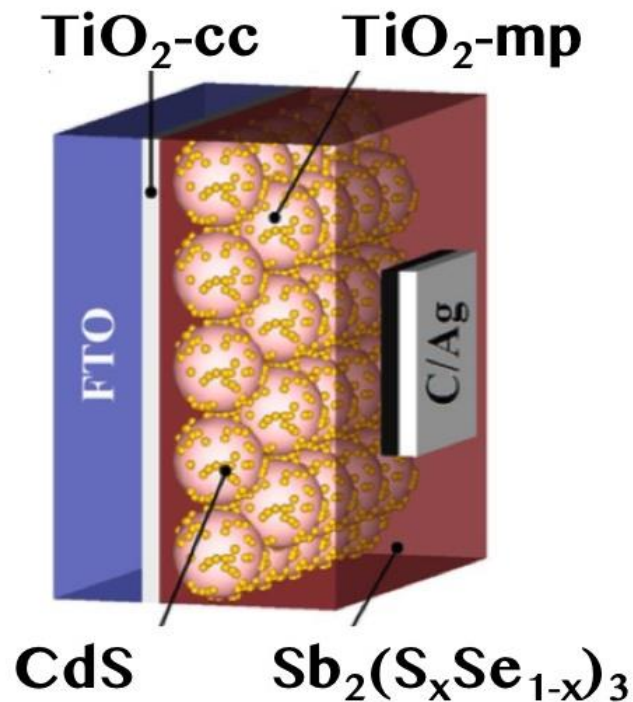
#### 4.2.4 Serie 3

Derivado del análisis de la información de las series obtenidas de las series 1 y 2 se hizo un último mejoramiento en este tipo de celdas, que se engloba con el nombre de serie 3 y que cabe mencionar que la información que se presenta en este apartado es de un artículo de investigación ya publicado [102]. En esta serie 3, los cambios que se presentan son dos, los cuales se enlistan a continuación: 1) el tratamiento térmico del TiO<sub>2</sub>-mp fue de 550 °C por tres horas (apartado 4.1), en lugar de 500 °C por una hora, 2) los ciclos de CdS se aumentaron a 25 y 30.

Para la serie 3 se fabricaron las siguientes celdas:

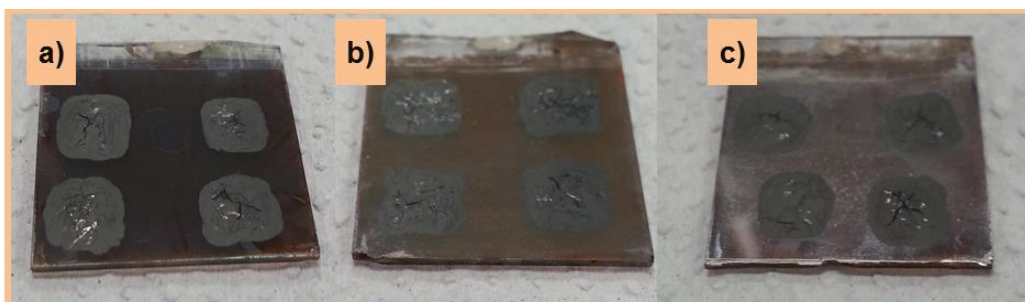
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (0)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (5)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (10)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (15)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (20)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (25)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**
- **FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag**

En la figura 59 se presenta el esquema de la configuración de las celdas fabricadas, la cual se compone de: FTO como sustrato conductor, una capa compacta de TiO<sub>2</sub> de 60 nm de espesor con tratamiento térmico de 450 °C por 30 minutos, una capa de TiO<sub>2</sub> mesoporoso con tratamiento térmico a 550 °C por tres horas de un espesor de 300 nm, sensibilizado con CdS (0-30 ciclos) por la técnica SILAR y una capa de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> por depósito químico.



**Figura 59:** Esquema representativo de la configuración de la celda solar serie 3.

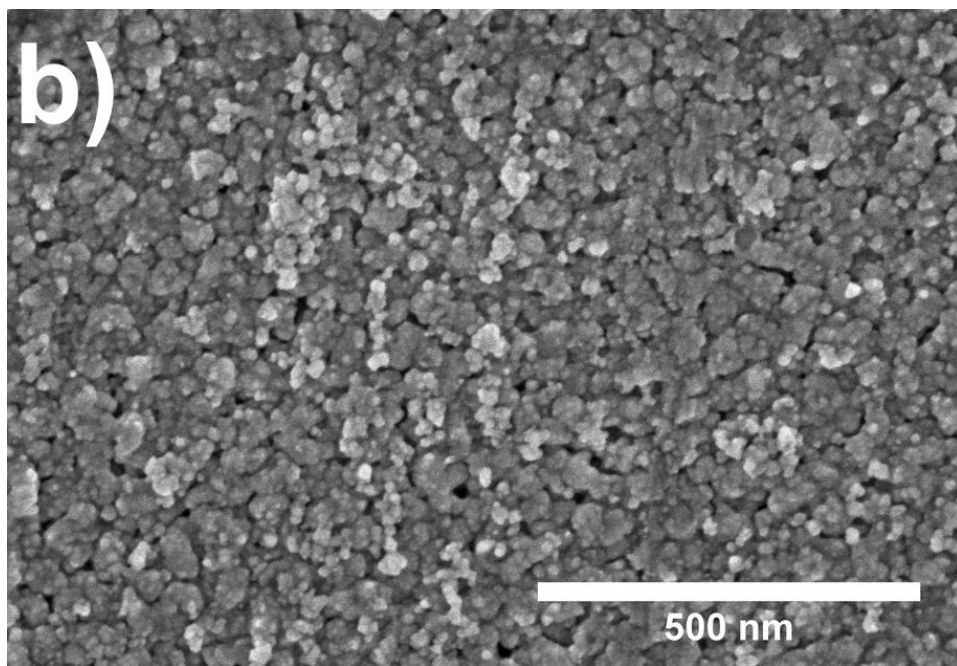
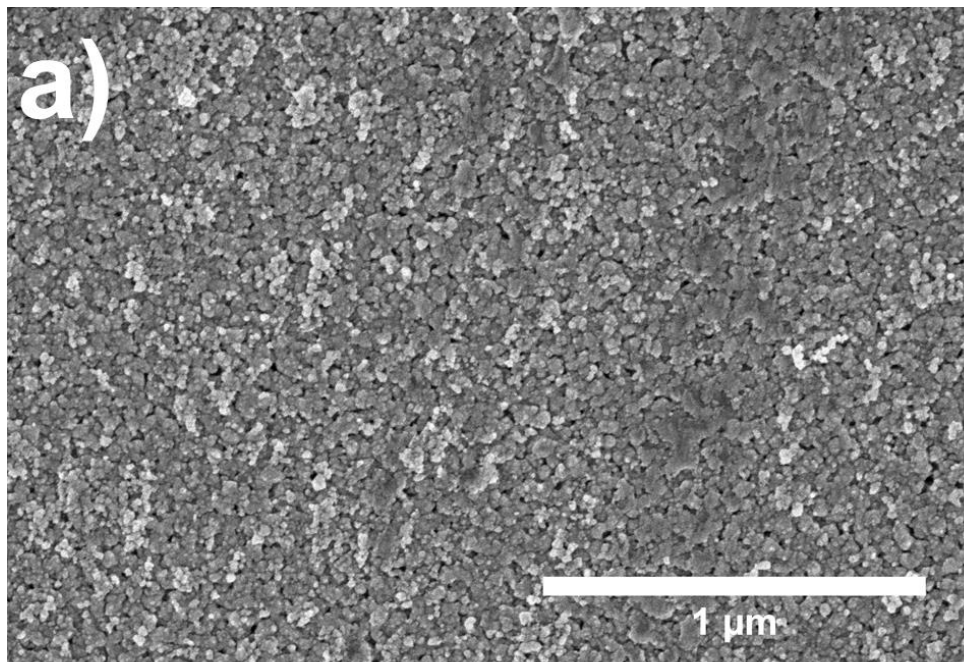
En la figura 60 se presentan las fotografías digitales de las celdas fabricadas a diferentes ciclos de CdS, a) celda sin CdS en esta imagen se puede apreciar la baja tasa de depósito del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$ , b) esta imagen presenta una celda con un depósito de 10 ciclos de CdS, como se observa la imagen, esta celda posee un color amarillo-café, el cual resulta de la combinación del CdS y el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , sin embargo se observa un depósito más homogéneo que en la celda sin CdS y c) celda con 20 ciclos de CdS por SILAR, esta celda muestra un depósito homogéneo y un color más oscuro, debido al incremento de espesor.



**Figura 60:** Fotografías digitales de las celdas preparadas a distintas condiciones: a)FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp/**CdS(0)**/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/Ag/C, b) FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp/**CdS(10)**/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/Ag/C y c) FTO/TiO<sub>2</sub>-CC/TiO<sub>2</sub>-mp/**CdS(20)**/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/Ag/C.

Como parte de la caracterización morfológica de las celdas fabricadas, en la figura 61 se presentan las micrografías de la celda con configuración siguiente: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp, con un sensibilizado a 30 ciclos de CdS a diferentes magnificaciones. El sensibilizado con CdS se limitó a 30 ciclos ya que a depósitos mayores a 30 se produce una saturación de CdS lo cual genera un material polvoso (exceso de material) y un depósito irregular sobre la superficie.

En las micrografías a,b se puede apreciar que el CdS se deposita en forma de nanopartículas con un tamaño promedio aproximado a los 10 nm. También se observa que las nanopartículas de CdS cubren de manera homogénea toda superficie del TiO<sub>2</sub>-mp, lo cual resulta en una reducción considerable del área de poros.

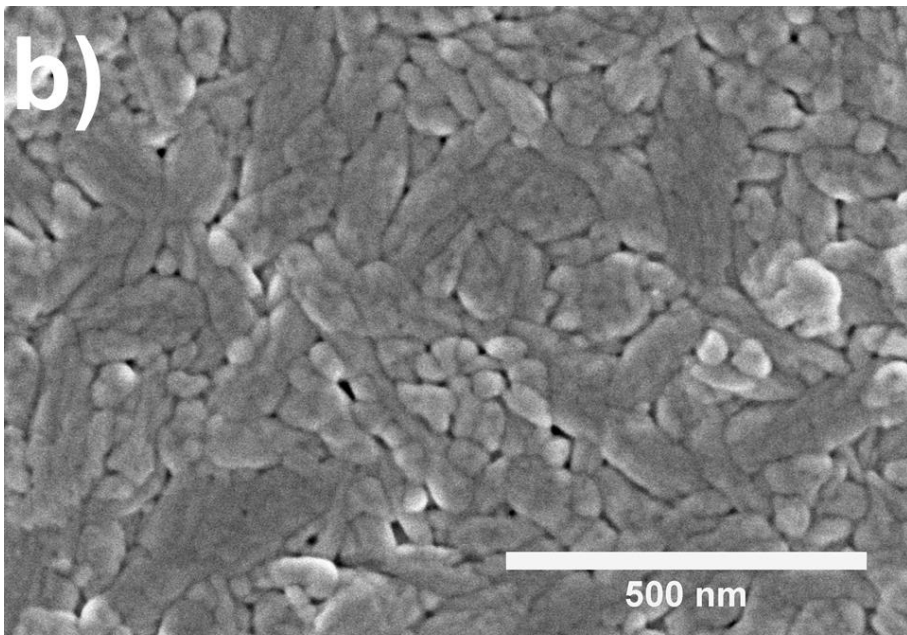
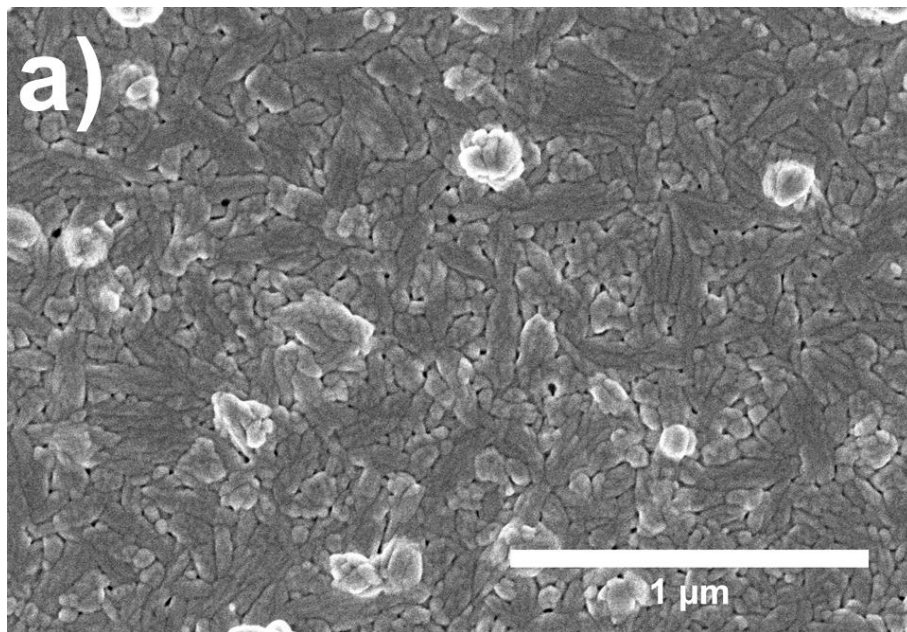


**Figura 61:** Imágenes del MEB de morfología de la superficie de la celda solar TiO<sub>2</sub>-mp tratado térmicamente a 550 °C en aire por 3 horas con el sensibilizado de CdS a 30 ciclos: a) 1.5 kVx50,000 aumentos y b) 1.5 kVx100,000 aumentos.

En la figura 62 se muestran las micrografías obtenidas por el MEB del  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  a diferentes magnificaciones. Este material fue depositado por baño químico de espesor de 100 nm, sobre la celda de configuración FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp/CdS, seguido de un tratamiento a 300 °C en nitrógeno. Como se puede observar en las micrografías el material depositado sobre el CdS (capa anterior) está compuesto por pequeños y largos granos que cubre toda la superficie de tamaños de 30-40 nm y de 100-120 nm, respectivamente. Los pequeños granos formados son el resultado de la coalición de los granos más largos durante el tratamiento con nitrógeno, lo cual ayuda a compactar el  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  reduciendo así los llamados *pin-holes* sobre el depósito del material.

La amplia distribución de tamaños de granos que se originan puede dar paso a ciertos efectos de funcionamiento en la celda solar como: 1) Los granos pequeños producen una mejor absorción de la luz, ya que dispersan menos luz UV-Visible, pero al mismo tiempo tienen un mayor número de fronteras de grano que pueden actuar como centros de recombinación de los cargas fotogeneradas, 2) por otro lado, los granos más largos pueden tener menos centros de recombinación, pero con alta dispersión de la luz la región del UV-Visible.

Por lo tanto, se puede concluir que es deseable fabricar un dispositivo que pueda estar compuesto de granos largos, pero con tamaños de distribución de fronteras de granos pequeños para reducir la pérdida de fotocorriente (debido a la recombinación de carga en los límites de grano).

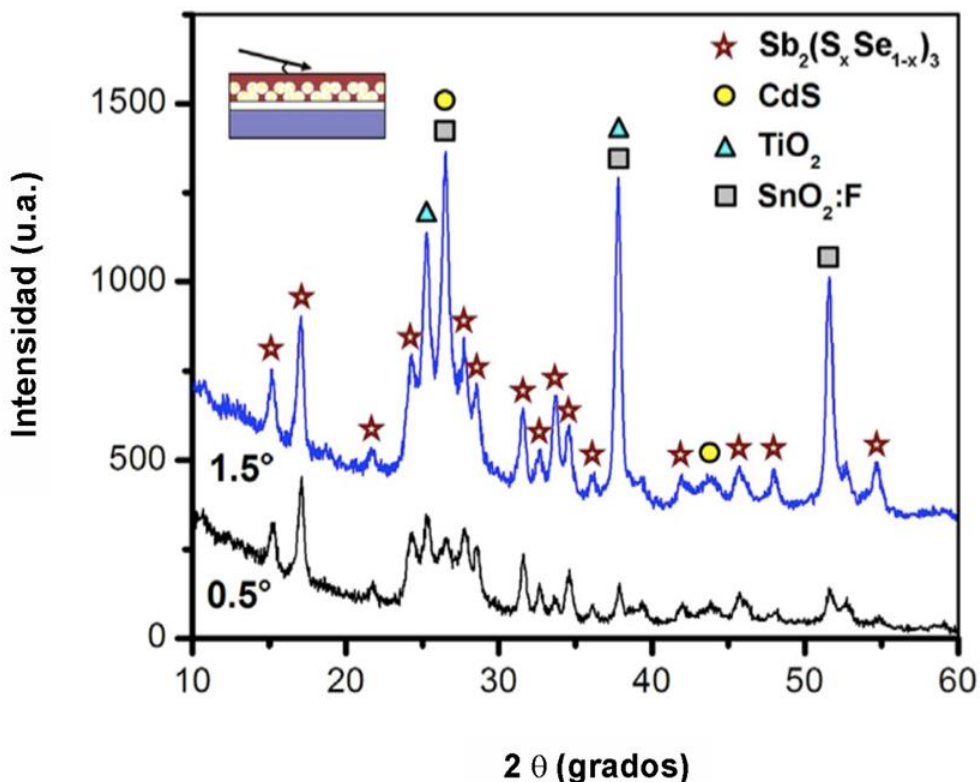


**Figura 62:** Imágenes del MEB de morfología de la superficie de la celda solar  $\text{TiO}_2$ -mp tratado térmicamente a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  en aire por 3 horas con sensibilizado de CdS a 20 ciclos y el depósito del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ : a)  $1.5\text{ kV}\times 50,000$  aumentos y b)  $1.5\text{ kV}\times 100,000$  aumentos.



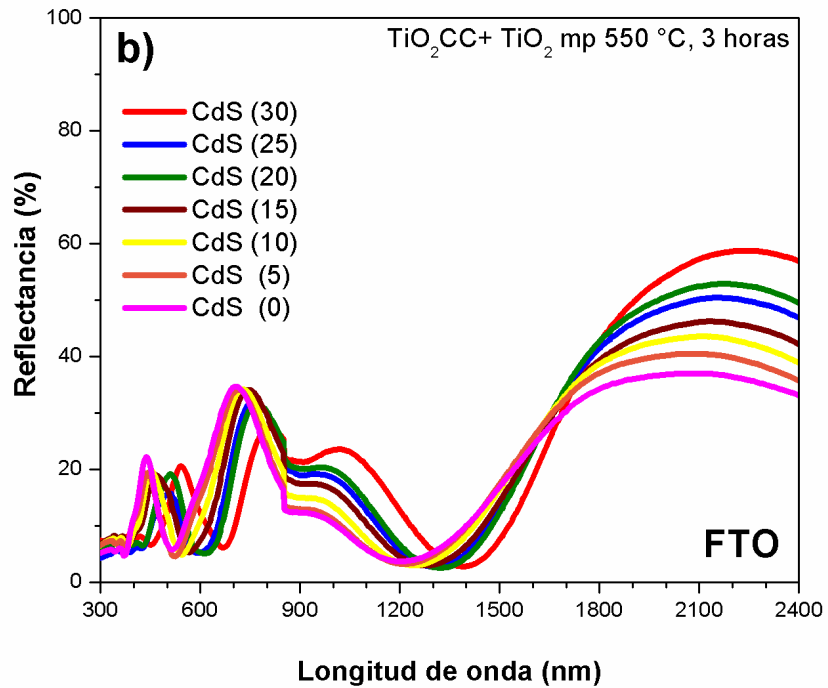
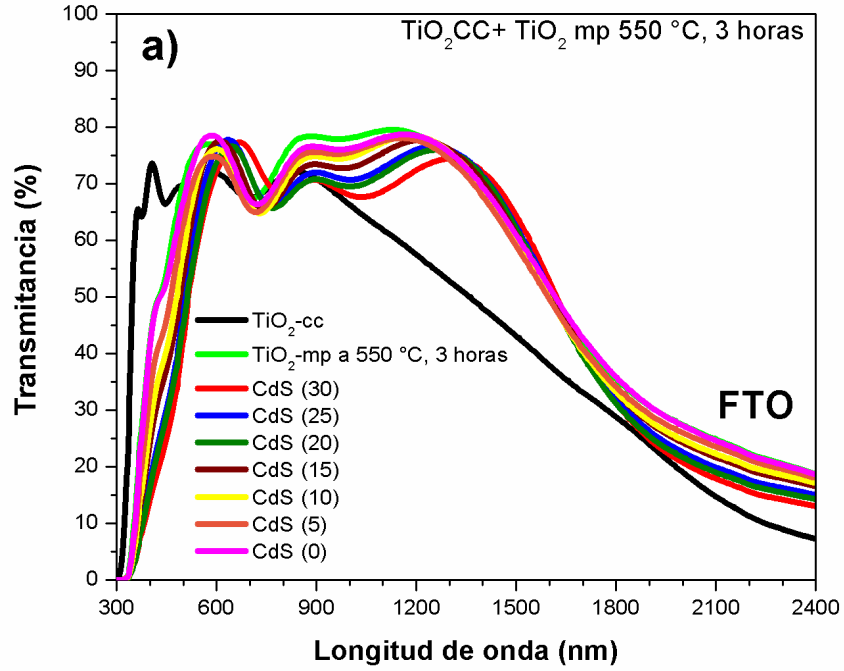
Los patrones de difracción de rayos x de la celda sensibilizada de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , se presentan en la figura 63, los cuales se obtuvieron a ángulos ( $\theta$ ) de 0.5 y 1.5°. Gracias a que es posible controlar el ángulo de incidencia sobre la celda, a un ángulo de 0.5° se pudo obtener información estructural de la superficie del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ . Bajo esta condición, se observa claramente que todos los picos corresponden a la estructura cristalina ortorrómbica de solución sólida de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ . Se obtuvo el tamaño de cristal utilizando el pico a 31.61° correspondiente al plano (221) y con la ecuación de *Scherrer*, el cual fue de 23 nm. Utilizando el mismo plano, las hojas de los patrones de difracción del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y la ley de *Vegard* se pudo determinar la composición del compuesto de la solución sólida (Apéndice A). Con este cálculo se concluyó que el material es alto en selenio (Se) con una composición de  $\text{Sb}_2(\text{S}_{0.39}\text{Se}_{0.61})_3$ .

Para el caso de las mediciones hechas al ángulo incidente de 1.5°, se observa que existe un ligero corrimiento hacia la izquierda de la posición del plano (221) ubicado a 31.59°, indicando muy posiblemente que la parte más profunda del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  es más alta en concentración de selenio [ $\text{Sb}_2(\text{S}_{0.37}\text{Se}_{0.63})_3$ ] al estar en contacto con la interface de  $\text{TiO}_2\text{-mp/CdS}$ , sin embargo el tamaño de cristal permanece sin tener cambios (23 nm). Así mismo se obtuvieron los picos correspondientes a los otros materiales utilizados como el CdS a los cuales le corresponden a la estructura cristalina de Greenockita, para el  $\text{TiO}_2$  se obtuvo Anatasa (apartado 4.1) y para el sustrato conductor FTO ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) se obtuvo Casiterita.



**Figura 63:** Patrones de difracción de rayos X de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  medidas a diferentes ángulos de incidencia, sin contactos de grafito.

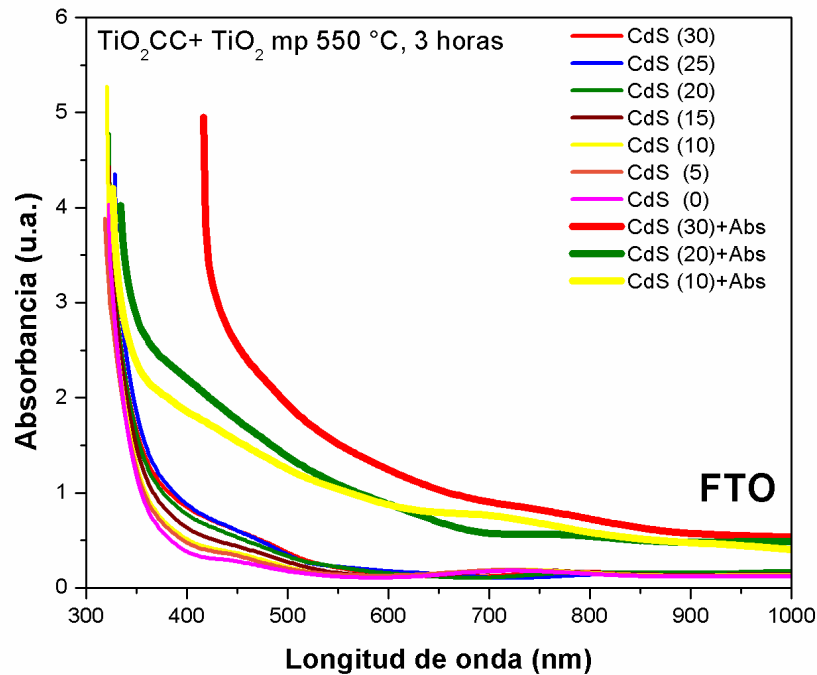
A continuación, se presenta la caracterización óptica de los materiales fabricados. En la figura 64 se pueden observar los espectros de transmitancia correspondientes a la celda de  $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}$  con tratamiento térmico a  $550^\circ\text{C}$ -3 horas y sensibilizado de CdS de 0 a 30 ciclos sin  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ . Como se aprecia el espectro obtenido del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  (línea verde) es muy similar al de los obtenidos de las celdas con depósitos de CdS, sin embargo, se logra concluir que la transmitancia decrece conforme aumentan los ciclos de CdS. Lo cual nos indica que el depósito de CdS es más uniforme sobre la superficie de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  tratado térmicamente a  $550^\circ\text{C}$  por 3 horas. Para el caso de la reflectancia, se observa la misma tendencia anterior, es decir la reflectancia aumenta conforme aumentan los depósitos de CdS.



**Figura 64:** a) transmitancia, b) reflectancia de películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  con tratamiento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ -3 horas, sensibilizadas con CdS a 5, 10,15, 20,25,30 ciclos, sin  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ .

Como parte de la caracterización óptica de los materiales, se calculó la absorbancia óptica con las mediciones obtenidas de transmitancia de las celdas fabricadas. Los resultados se presentan en la figura 65. En esta imagen se muestran dos configuraciones de celdas: 1) FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (0-30) y 2) FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3h)/CdS (10,20,30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>, espectros mostrados con líneas delgadas y líneas gruesas respectivamente.

Para el caso del primer grupo, se puede observar que a una longitud de onda de 450 nm la absorbancia incrementa de 0.06 a 0.47 para las celdas sin y con 30 ciclos de CdS, respectivamente. También se puede apreciar que se presentan dos absorciones, una localizada a 380 nm (3.2 eV) característica del TiO<sub>2</sub> y la segunda a 520 nm (2.4 eV) correspondiente al CdS. En el segundo grupo de celdas, el incremento de la absorbancia se hace más significativo al depositar el Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sobre el CdS, alcanzando valores de 2.45 para la muestra con 30 ciclos de CdS. La absorción del Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> comienza a observarse aproximadamente a 800 nm y ligeramente tiene un desplazamiento a longitudes mayores cuando se incrementan los ciclos de CdS, indicando que el CdS ayuda a mejorar la adherencia del Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>. Lo cual produce una película más gruesa, resultando así en una mejor absorción y en una ligera reducción de la brecha de energía.



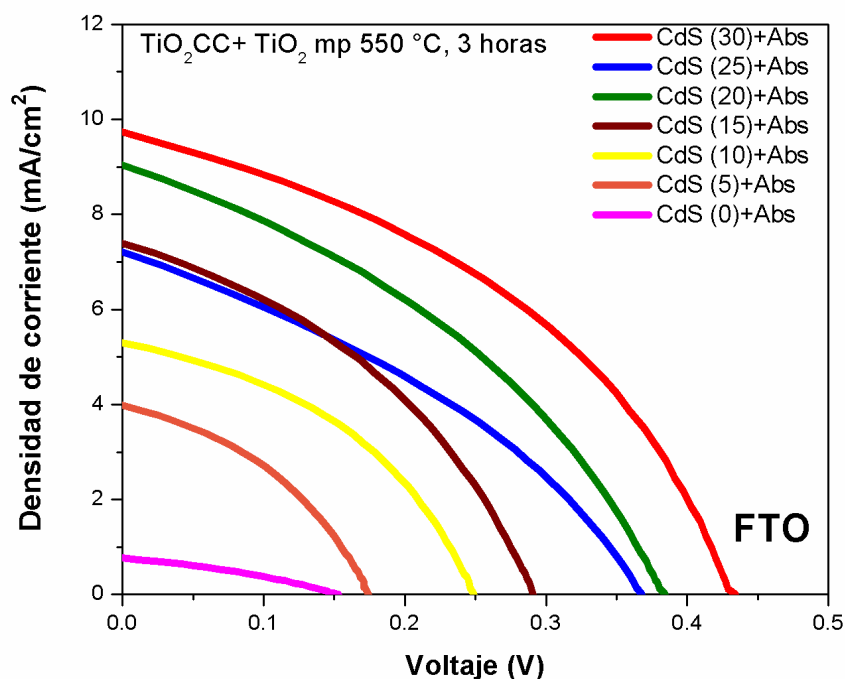
**Figura 65:** Absorbancia óptica de celdas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  con tratamiento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 horas, variando los ciclos de inmersión de CdS. Las líneas gruesas y delgadas corresponden a la estructura  $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}/\text{CdS}$  con y sin el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  respectivamente.

Como última parte de este trabajo de investigación, se presenta la caracterización fotovoltaica de las celdas fabricadas.

En la figura 66 se presentan las curvas de densidad de corriente vs voltaje. En esta imagen es posible apreciar que la celda sin CdS ( $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{mp}/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3/\text{C-Ag}$ ) presenta el desempeño fotovoltaico más bajo, produciendo un voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 153 mV y una densidad de corto circuito ( $J_{sc}$ ) de  $0.77\text{ mA}/\text{cm}^2$ , generando así una eficiencia del 0.04%. Sin embargo, cuando se introduce en la estructura el CdS entre el  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  y el compuesto ternario se observa un gran aumento en el  $V_{oc}$  y en la  $J_{sc}$ . Por ejemplo, la celda con 5 ciclos de CdS (CdS-5) presenta un  $V_{oc}$  de 174 mV y una  $J_{sc}$  de  $3.96\text{ mA}/\text{cm}^2$ . Al seguir

aumentando los depósitos de CdS también se incrementó el  $V_{oc}$  y la  $J_{sc}$  en casi todas las muestras (excepto la celda CdS-25).

Finalmente, se obtuvo el mejor desempeño fotovoltaico con una celda fabricada a 30 ciclos de CdS (CdS-30). Esta produjo un  $V_{oc}$  de 434 mV, una  $J_{sc}$  de 9.73 mA/cm<sup>2</sup> y una eficiencia de 1.69%.



**Figura 66:** Curvas de voltaje VS densidad de corriente de celdas con configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3 horas)/CdS-SILAR(5,10,15,20,25 y 30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.

En la tabla 9 se presentan los resultados obtenidos de todas las celdas fabricadas. Es posible observar que la resistencia en serie  $R_s$  se reduce de 322 (CdS-0) a 120  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  (CdS-30) lo que indica que se reduce la cantidad de fugas de corriente.

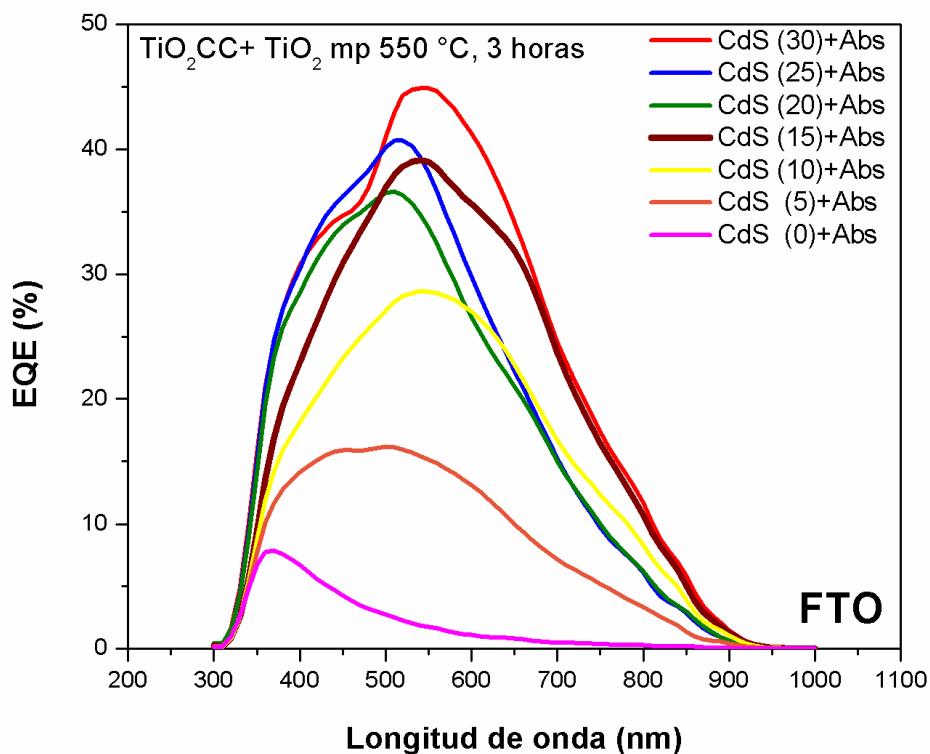
| <b>Nombre</b>  | <b>V<sub>oc</sub></b><br><b>(mV)</b> | <b>J<sub>sc</sub></b><br><b>(mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>FF</b>   | <b>R<sub>s</sub></b><br><b>(Ohm*cm<sup>2</sup>)</b> | <b>η</b><br><b>(%)</b> |
|--|--------------------------------------|---|-------------|---|------------------------|
| CdS(0)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub>  | 153                                  | 0.77  | 0.32        | 322   | 0.04                   |
| CdS(5)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub>  | 174                                  | 3.96  | 0.39        | 230   | 0.27                   |
| CdS(10)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> | 249                                  | 5.30  | 0.41        | 164   | 0.54                   |
| CdS(15)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> | 291                                  | 7.39  | 0.38        | 109   | 0.82                   |
| CdS(20)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> | 384                                  | 9.03  | 0.37        | 96  | 1.28                   |
| CdS(25)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> | 365                                  | 7.37  | 0.36        | 106   | 0.96                   |
| <b>CdS(30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub></b> | <b>434</b>                           | <b>9.73</b>   | <b>0.40</b> | <b>120</b>  | <b>1.69</b>            |

**Tabla 9:** Parámetros fotovoltaicos de las celdas de obtenidas de la serie 3, con configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPi-TT 550 °C-3 horas)/CdS-SILAR(5,10,15,20,25 y 30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag. Bajo iluminación AM1.5 G.

Continuando con la caracterización y a manera de poder analizar la contribución de la fotocorriente generada en cada una de las celdas se midió su eficiencia cuántica externa (EQE). En la figura 67 se presentan los resultados obtenidos. En el caso de la celda sin CdS (FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp/CdS (0)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag) se presentó una absorción muy baja en el rango entre 300-600 nm y una intensidad máxima del 7.8% a 370 nm. Sin embargo, como se ha venido discutiendo, este desempeño mejoró al sensibilizar la estructura con CdS, originando que el espectro de fotogeneración se extendiera hasta los 900 nm y sus porcentajes de EQE aumentaran en todas las celdas. Por ejemplo, la celda CdS-5 presentó un pico máximo del 16.1% a 500 nm, la CdS-10 un 28.6% a 545 nm, CdS-15 un 38.9% a 540 nm, CdS-20 un 36.6% a 510 nm, CdS-25 un 40.7% a 515 nm y CdS-30 obtuvo un 44.8% a 545 nm. Dejando claro así que a mayor número de

ciclos/depósitos de CdS mayor es el porcentaje de EQE generado, lo cual resulta en gran congruencia con los datos obtenidos de las curvas de densidad de corriente vs voltaje.

Otra conclusión interesante que se obtuvo es que solamente en la celda CdS-30 se logra apreciar un segundo pico de intensidad del 35% en el intervalo de 300 a 470 nm. Este puede ser atribuido a la fotocorriente generada por el CdS, mientras que la corriente por encima de los 470 nm es generada por el  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ .



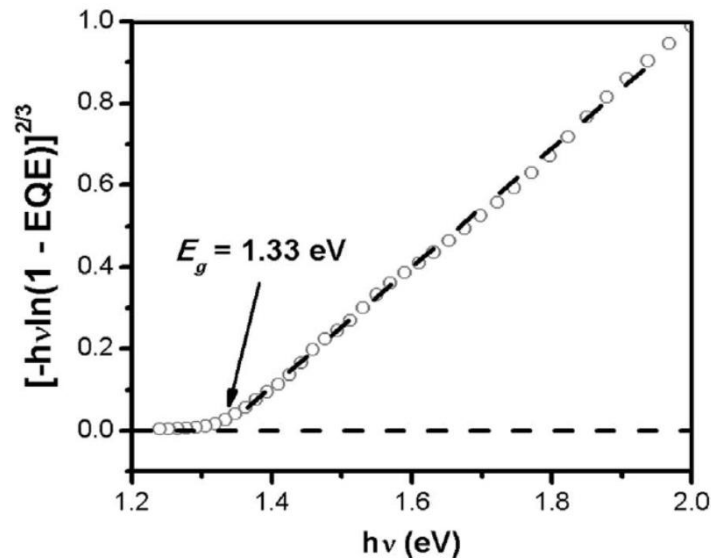
**Figura 67:** Porcentaje de eficiencia cuántica de celdas con configuración: FTO/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVPI-TT 550 °C-3 horas), variando los ciclos de SILAR de CdS (5,10,15, 20, 25 y 30) con Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C/Ag.



Finalmente, se presenta el cálculo de la brecha de energía ( $E_g$ ) asociada al  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ . Esta se evaluó con los espectros de EQE obtenidos cercanos a la región de inicio y usando la expresión de Gartner [122], la cual relaciona la EQE con la  $E_g$  de acuerdo con la expresión siguiente:

$$-h\nu \ln(1 - EQE)^{\frac{2}{3}} = h\nu - E_g \quad (\text{Ec. 4.2.1})$$

Se utiliza  $2/3$ , ya que el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  posee una brecha prohibida de transición directa [108]. En la figura 68 se muestra el gráfico de  $[-h\nu \ln(1 - EQE)^{\frac{2}{3}}]$  vs los datos obtenidos de EQE correspondiente a la celda  $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}/\text{CdS}(30)/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3/\text{C}/\text{Ag}$ . La  $E_g$  fue obtenida al extrapolar la parte lineal de la curva, obteniéndose un valor de 1.33 eV. Para el caso de las celdas sin CdS, también se hizo el cálculo y se obtuvo que la  $E_g$  se mantiene constante, es decir arrojó el mismo valor de 1.33 eV.



**Figura 68:** Cálculo de  $[-h\nu \ln(1 - EQE)^{\frac{2}{3}}]$  vs la energía del fotón de la celda:  $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}/\text{CdS}(30)/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3/\text{C}/\text{Ag}$ .

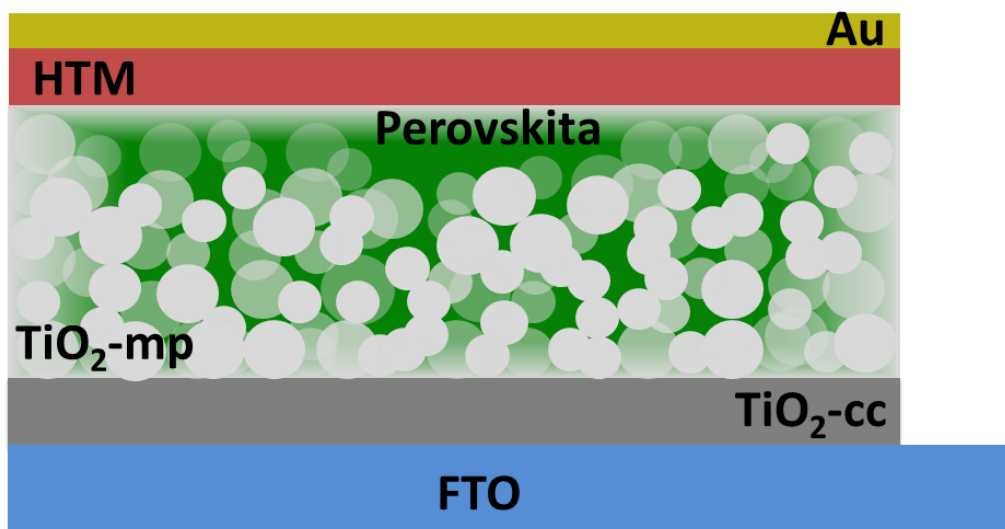
### **4.3 Celdas solares híbridas de perovskita**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de las estructuras obtenidas de TiO<sub>2</sub>-mp utilizadas para la configuración de celdas híbridas de perovskita. Se presentan dos secciones de resultados: 1) TiO<sub>2</sub>-mp a concentración de PVP<sub>i</sub> y 2) TiO<sub>2</sub>-mp a diferentes concentraciones de PVP.

#### **4.3.1 Celdas con TiO<sub>2</sub>-mp (PVP inicial)**

En este apartado se presenta la preparación de celdas híbridas de perovskita depositadas sobre capas de TiO<sub>2</sub>-mp a una concentración de PVP denominada como PVP<sub>i</sub> (0.45 g). Obtenidas por spin-coating a 5 diferentes rpm (500,1000, 1500, 2000 y 2500). Los detalles se presentan en los apartados 3.1 y 4.1.

En la figura 69 se presenta la estructura utilizada para la fabricación de este tipo de celda. Esta consiste de un sustrato conductor FTO de 2.5 cm x 2.5 cm, sobre éste se depositó una capa compacta de TiO<sub>2</sub> por spin-coating a 2000 rpm de un espesor de 30 nm, seguido de un tratamiento térmico a 450 °C-30 minutos. Al término se depositó una capa de TiO<sub>2</sub>-mp por la técnica de spin coating a diferentes rpm dándole un tratamiento térmico de 550 °C-3 horas, al enfriarse las muestras se depositaron las capas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl para formar la capa de perovskita. Se utilizaron dos tipos de capas conductoras de huecos (HTM): el P3HT y el Spiro-OMeTAD. Para el caso del P3HT se utilizó una solución de 20 mg/L y se depositó por spin-coating a 1000 rpm por 20 s y se le dio un tratamiento térmico a 90 °C por 30 minutos. Para el spiro-OMeTAD se depositaron 800 µL de la solución final preparada sobre la capa de perovskita. Finalmente se pusieron contactos de oro de 40 nm por evaporación térmica. El área de la celda fue de 0.1 cm<sup>2</sup>.



**Figura 69:** Esquema general de las celdas de perovskita híbrida basada en  $\text{TiO}_2\text{-mp}$

Las dos configuraciones que se obtuvieron fueron:

- $\text{FTO}_g/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}(\text{PVP}_i)/\text{Perovskita}/\text{P3HT}/\text{Au-40nm}$
- $\text{FTO}_g/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}(\text{PVP}_i)/\text{Perovskita}/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au-40nm}$

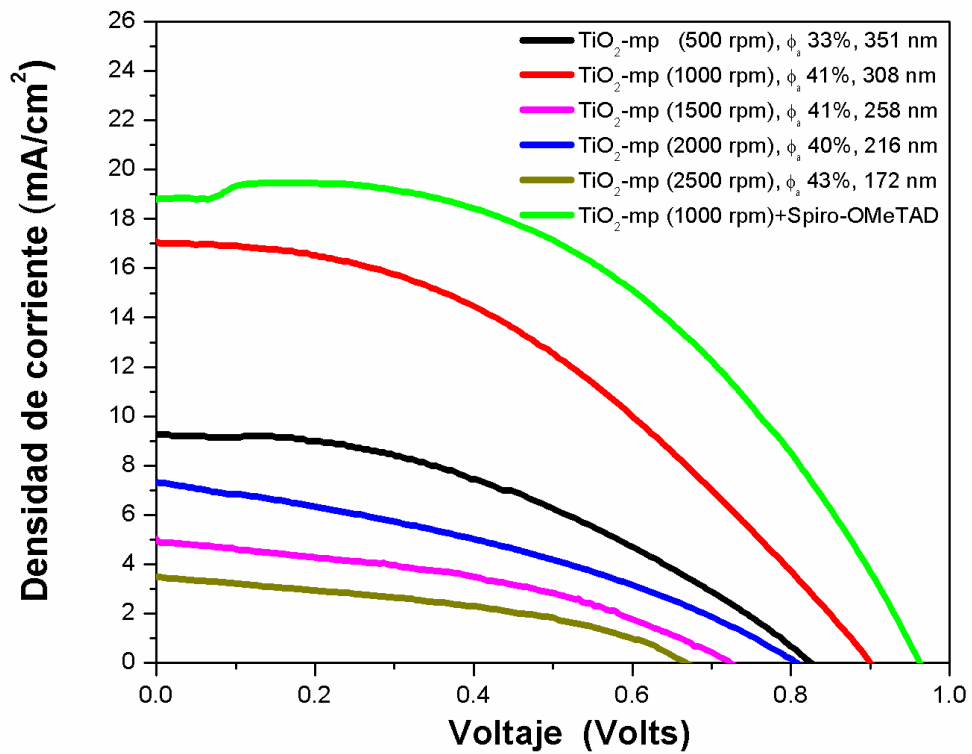
En la figura 70 se presenta la curva de densidad de corriente contra voltaje de la celda  $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}(\text{PVP}_i)/\text{Perovskita}/\text{P3HT}/\text{Au-40nm}$ , variando la velocidad de giro del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$ . En la tabla 10 se presentan los resultados de los espesores y de la porosidad de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  preparadas a diferentes velocidades de giro. Y en la tabla 11 se encuentran los resultados de los parámetros fotovoltaicos del promedio de 8 celdas.

Como es posible observar la celda preparada con la capa de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  a 1000 rpm (308 nm de espesor) y de mayor porosidad (41.6%) presenta la mayor densidad de corriente, la cual fue de  $17.15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , generando un 6.29% de eficiencia. Para el caso de la celda de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  a 2500 rpm de espesor de 172 nm, presentó el desempeño fotovoltaico más bajo (0.84%). Las celdas preparadas a 1500 y 2000

rpm, tuvieron un espesor de 258, 216 nm y una eficiencia de 1.24 y 2.14% respectivamente. Y la celda con la capa de TiO<sub>2</sub>-mp a 500 rpm obtuvo la porosidad más baja (33.3%) y el espesor más grande el cual fue de 351 nm, mostrando el segundo mejor resultado de eficiencia de conversión (3.47%), sin embargo, éste se redujo en un casi 50% en comparación al mejor resultado.

Con esto se concluye que las celdas con espesores y porosidades más grandes pueden absorber mayor cantidad de perovskita y esto ayuda a incrementar su densidad de corriente ( $J_{sc}$ ).

Teniendo en cuenta esta conclusión se preparó una celda bajo las mejores condiciones de capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> (1000 rpm) y se decidió probar el Spiro-MeOTAD. Como se puede observar en la figura de densidad de corriente contra voltaje, este cambio resultó muy positivo ya que este pequeño cambio en la estructura derivó en casi un 10% de eficiencia obtenida.



**Figura 70:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita, variando la velocidad de giro del spin-coating del depósito del TiO<sub>2</sub>-mp.

| Nombre           | V <sub>oc</sub><br>(V) | J <sub>sc</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF                | η<br>(%)          |
|------------------|------------------------|--|-------------------|-------------------|
| 2500 rpm         | 0.66±0.066             | 3.16±0.248                               | 40.82±5.51        | 0.84±0.132        |
| 2000 rpm         | 0.80±0.381             | 7.35±2.595                               | 37.75±5.57        | 2.14±0.507        |
| 1500 rpm         | 0.77±0.06              | 3.97±1.371                               | 41.50±2.44        | 1.24±0.265        |
| <b>1000 rpm</b>  | <b>0.90±0.011</b>      | <b>17.15±0.413</b>                       | <b>40.85±1.84</b> | <b>6.29±0.372</b> |
| 500 rpm          | 0.83±0.005             | 9.67±0.537                               | 43.20±2.73        | 3.47±0.432        |
| <b>*1000 rpm</b> | <b>0.962±0.022</b>     | <b>18.760±2.22</b>                       | <b>50.90±5.10</b> | <b>9.14±1.075</b> |

**Tabla 10:** Promedio de parámetros fotovoltaicos de ocho celdas de perovskita, en función de la velocidad del *spin-coater* de muestras del TiO<sub>2</sub>-mp. \*Ejemplo de celda con spiro-MeOTAD como conductor de huecos, en lugar del P3HT.

| Velocidad<br>rpm | Espesor del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre vidrio<br>(nm) | Espesor del<br>TiO <sub>2</sub> -mp<br>sobre silicio<br>(nm) | n <sub>eff</sub> | Porosidad<br>(Φ <sub>a</sub> ,%) |
|------------------|---|--|------------------|----------------------------------|
| 500              | 351   | 317  | 1.928            | 33.3                             |
| 1000             | 308   | 241  | 1.839            | 41.6                             |
| 1500             | 258   | 203  | 1.841            | 41.4                             |
| 2000             | 216   | 168  | 1.853            | 40.3                             |
| 2500             | 172   | 146  | 1.816            | 43.6                             |

**Tabla 11:** Promedio de espesores obtenidos del TiO<sub>2</sub>-mp sobre vidrio y silicio. El espesor del TiO<sub>2</sub>-mp sobre el silicio es de alrededor de 30 a 60 nm más pequeño, debido a la mojabilidad del sustrato.

Sin embargo, la relativa baja eficiencia que se presenta en este apartado con respecto a las eficiencias reportadas se puede deber en gran parte a la baja porosidad del TiO<sub>2</sub>-mp sintetizado. Si se tuviera una porosidad de al menos 50% se podría absorber mayor material de perovskita [107]. Otros factores a considerar son: el depósito de la perovskita, el tipo de material conductor de huecos utilizado y posiblemente la estructura del TiO<sub>2</sub>-mp pueda contener gran cantidad de impurezas por la quema del polímero y que pueden actuar como centros de recombinación de carga. Sin embargo, este proceso es inherente a la obtención de una estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>.

#### 4.3.2 Celdas con TiO<sub>2</sub>-mp (PVP del 25-50%)

Por las razones mencionadas anteriormente, en este apartado se presenta otra optimización del TiO<sub>2</sub>-mp, mediante el incremento de las concentraciones del PVP para lograr aumentar la porosidad de la estructura y por ende aumentar la eficiencia en la celda.

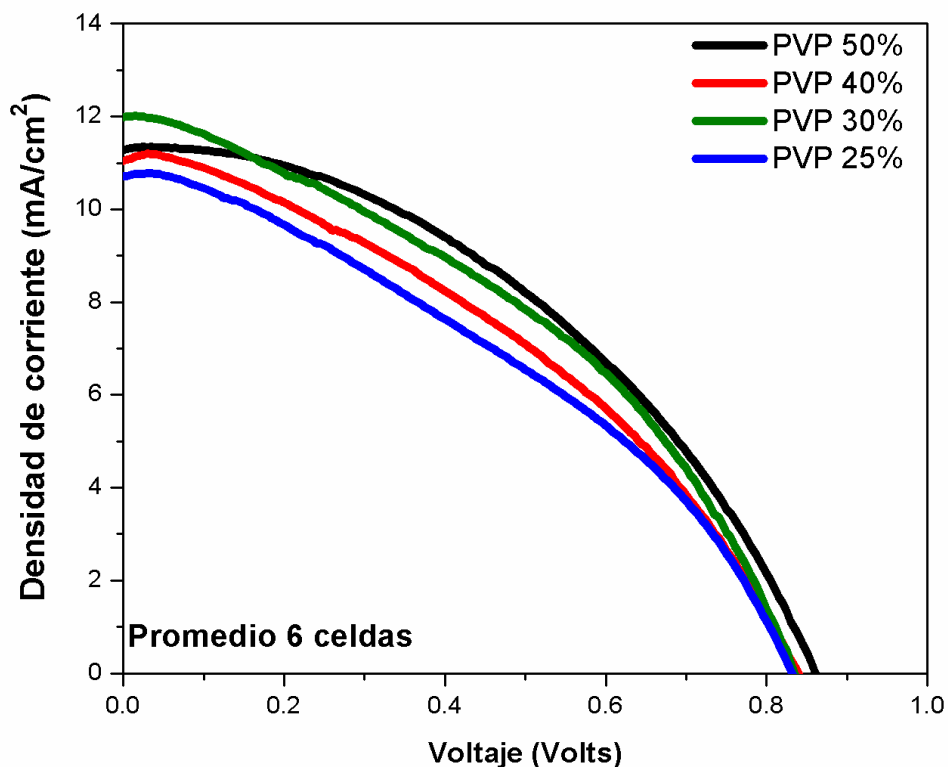
En la figura 71 se observa la variación del porcentaje de PVP en las celdas de perovskita con TiO<sub>2</sub>-mp de configuración:

- FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(**PVP<sub>25%</sub>**)/Perovskita/**Spiro-MeOTAD/Au-60m**.
- FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(**PVP<sub>30%</sub>**)/Perovskita/**Spiro-MeOTAD/Au-60m**.
- FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(**PVP<sub>40%</sub>**)/Perovskita/**Spiro-MeOTAD/Au-60m**.
- FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(**PVP<sub>50%</sub>**)/Perovskita/**Spiro-MeOTAD/Au-60m**.

Es posible ver que este grupo de celdas no presentaron cambios representativos como los que se esperaban en un inicio. Como, por ejemplo: el aumento en la eficiencia al cambiar el porcentaje de PVP en la estructura del TiO<sub>2</sub>-mp. En la tabla 12 se confirma que los parámetros de salida de estas celdas son mucho más bajos en comparación con la mejor celda reportada en la figura 70 (tabla 11).

Esto puede deberse a diversos factores como: Mal depósito de la perovskita, solución hidrolizada del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  debido a la humedad del día de fabricación y espesores no óptimos de ambos materiales ( $\text{TiO}_2\text{-mp}$  y perovskita), entre otros más.

En función de varios resultados analizados como el desempeño fotovoltaico, la morfología, la porosidad volumétrica estimada y otros factores más, se observó que los porcentajes óptimos de la solución precursora del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  varían entre el 20 y el 25% de PVP. Debido a que no se presentaron cambios relevantes entre 30 y 40% de PVP, además de que al 50% de PVP se presenta una saturación en la solución lo cual hace que existan restos del polímero sin disolver.



**Figura 71:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita, variando el porcentaje de PVP en la solución precursora del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  (promedio de 6 celdas cada porcentaje usado).  $\text{FTO}_g/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp}$  ( $\text{PVP}_{25-50\%}$ )/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm.



| <b>Nombre</b> | <b>V<sub>oc</sub><br/>(V)</b> | <b>J<sub>sc</sub><br/>(mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>FF</b> | <b>η<br/>(%)</b> |
|---------------|-------------------------------|---|-----------|------------------|
| 50%           | 0.854                         | 9.131   | 42.411    | 4.16             |
| 40%           | 0.835                         | 11.074  | 38.56     | 3.59             |
| 30%           | 0.832                         | 11.904  | 40.015    | 3.97             |
| 25%           | 0.829                         | 10.737  | 37.057    | 3.31             |

**Tabla 12:** Promedio de parámetros fotovoltaicos de seis celdas de perovskita, en función del porcentaje de PVP en la solución de TiO<sub>2</sub>-mp. FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (PVP<sub>25-50%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm.

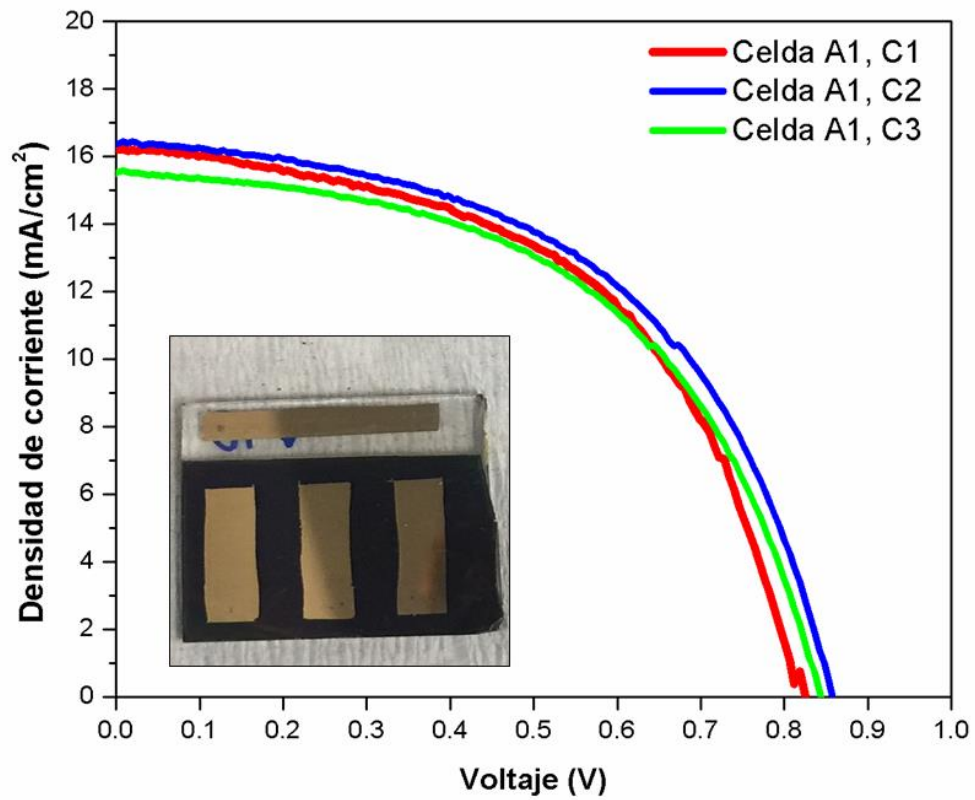
#### 4.3.3 Optimización de Celdas con TiO<sub>2</sub>-mp (PVP 20-25%)

En las figuras 72 y 73 se presentan las celdas de perovskita con TiO<sub>2</sub>-mp al 25% de PVP, de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp(PVP<sub>25%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm, bajo las siguientes condiciones de síntesis del TiO<sub>2</sub>-mp:

A= 1500 rpm, 2 minutos y 0.5 mL de solución precursora.

B= 1500 rpm, 2 minutos y 1 mL de solución precursora.

Se observa en la figura 72 que las celdas llamadas “A” son muy consistentes los resultados obtenidos ya que las tres celdas presentadas bajo las mismas condiciones son casi idénticas. Los valores de los parámetros fotovoltaicos y el promedio de estos se presentan en la tabla 13.



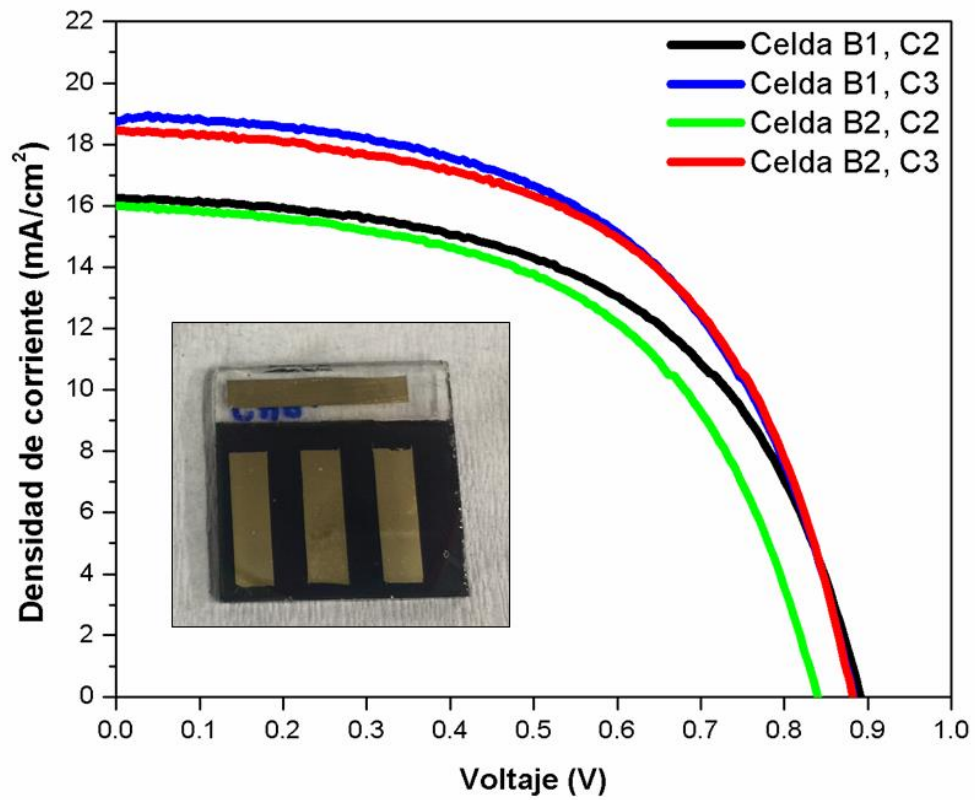
**Figura 72:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita de configuración:  $\text{FTO}_g/\text{TiO}_2\text{-cc}/\text{TiO}_2\text{-mp (PVP}_{25\%})/\text{Perovskita}/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au-80nm}$ . Usando 0.5 mL de solución precursora del  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  (PVP 25%).

| <b>Nombre</b>   | <b>V<sub>oc</sub><br/>(V)</b> | <b>J<sub>sc</sub><br/>(mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>FF</b> | <b>η<br/>(%)</b> |
|-----------------|-------------------------------|---|-----------|------------------|
| A1,C1           | 0.821                         | 16.271  | 52.34     | 6.99             |
| A1,C2           | 0.856                         | 16.36   | 52.13     | 7.30             |
| A1,C3           | 0.841                         | 15.47   | 52.45     | 6.83             |
| <b>Promedio</b> | 0.839                         | 16.03   | 52.30     | 7.04             |

**Tabla 13:** Tabla de parámetros fotovoltaicos de las celdas de perovskita de configuración: FTOg/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (PVP25%)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm. Usando 0.5 mL de solución precursora del TiO<sub>2</sub>-mp (PVP 25%).

En la figura 73 se presentan cuatro curvas J-V de los resultados obtenidos de la celda de perovskita, con solución precursora de TiO<sub>2</sub>-mp al 25%, usando 1 mL de esta solución. Como se puede observar, las curvas presentan una ligera variación en la densidad de corriente y en el voltaje, esto debido muy probablemente al depósito irregular del TiO<sub>2</sub>-mp al aumentar la cantidad de solución precursora. Sin embargo, se observa una notable diferencia en la eficiencia para estas dos celdas. Para la celda “A” se obtuvo un 7.04% y para la celda “B” un 8.33% con tan solo hacer un cambio de la cantidad de solución precursora de TiO<sub>2</sub>-mp. Este beneficio se puede atribuir a que al aumentar la cantidad de la solución precursora del TiO<sub>2</sub>-mp, también aumenta su espesor y por ende su área superficial, lo cual ayuda a que se infiltre mayor cantidad de perovskita.

En las figuras 72 y 73 se presentan las fotografías digitales de las celdas fabricadas respectivamente para cada grupo.



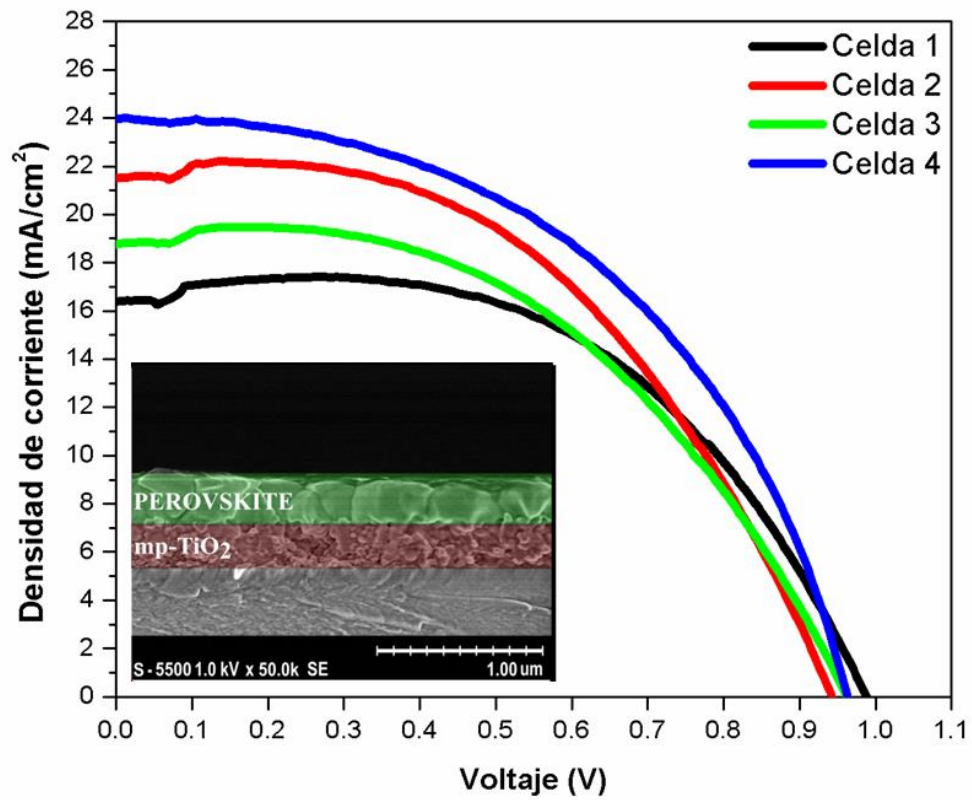
**Figura 73:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (PVP<sub>25%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80m. Usando 1 mL de solución precursora del TiO<sub>2</sub>-mp (PVP 25%).

| Nombre          | V <sub>oc</sub><br>(V) | J <sub>sc</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF    | η<br>(%) |
|-----------------|------------------------|--|-------|----------|
| B1,C2           | 0.889                  | 16.17                                    | 54.74 | 7.87     |
| B1,C3           | 0.881                  | 18.86                                    | 54.79 | 9.10     |
| B2,C2           | 0.830                  | 15.94                                    | 54.64 | 7.30     |
| B2,C3           | 0.881                  | 18.41                                    | 55.93 | 9.06     |
| <b>Promedio</b> | 0.87                   | 17.34                                    | 55.02 | 8.33     |

**Tabla 14:** Tabla de parámetros fotovoltaicos de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (PVP<sub>25%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm. Usando 1 mL de solución precursora del TiO<sub>2</sub>-mp (PVP 25%).

Finalmente, se presenta en la figura 74 la curva de densidad de corriente contra voltaje de una serie de celdas con la optimización de todos los parámetros de síntesis. Sin embargo, se observa que, aunque todas las celdas se fabricaron bajo las mismas condiciones existen diferencias entre las cuatro.

Las cuatro celdas fabricadas presentan valores similares de voltaje los cuales oscilan entre 0.94-0.98 V. El mejor factor de llenado (FF) se obtuvo con la celda 1, el cual fue de 56.93 y el más bajo fue de 44.49 el cual se presentó en la celda 3. Las celdas 1, 3 y 2 presentaron valores de densidad de corriente de 16.25, 18.17 y 21.60 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. La celda 4 fue la mejor de todas las celdas fabricadas, ya que se logró obtener un 11.37% de eficiencia y el promedio de eficiencia de las cuatro celdas fue de 9.59%. En la tabla 15 se presentan todos los valores de los parámetros fotovoltaicos.



**Figura 74:** Curva de densidad de corriente contra voltaje de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (PVP<sub>20%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80m (Optimización de todos los parámetros).

| <b>Nombre</b>  | <b>V<sub>oc</sub><br/>(V)</b> | <b>J<sub>sc</sub><br/>(mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>FF</b>    | <b>η<br/>(%)</b> |
|----------------|-------------------------------|---|--------------|------------------|
| Celda 1        | 0.98                          | 16.25   | 56.93        | 9.14             |
| Celda 2        | 0.94                          | 21.60   | 50.23        | 10.20            |
| Celda 3        | 0.94                          | 18.17   | 44.49        | 7.66             |
| <b>Celda 4</b> | <b>0.96</b>                   | <b>24.08</b>                                  | <b>49.22</b> | <b>11.37</b>     |
| Promedio       | 0.95                          | 20.02   | 38.03        | 9.59             |

**Tabla 15:** Tabla de parámetros fotovoltaicos de las celdas de perovskita de configuración: FTO<sub>g</sub>/TiO<sub>2</sub>-cc/TiO<sub>2</sub>-mp (*PVP*<sub>20%</sub>)/Perovskita/Spiro-MeOTAD/Au-80nm (optimización de todos los parámetros).

---

## Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

---

### 5.1 Dióxido de titanio mesoporoso

En este trabajo se obtuvieron películas de dióxido de titanio mesoporoso ( $\text{TiO}_2\text{-mp}$ ) por medio de una técnica económica y fácil. Se sintetizaron las películas de  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  por la técnica de so-gel usando el polímero polivinilpirrolidona como *template* para inducir la porosidad y se depositaron por la técnica de spin-coating. Diversos tratamientos térmicos se llevaron a cabo, los cuales fueron desde 120 a 600 °C por 1 y 3 horas. Cuando se utilizaron temperaturas mayores a 500 °C se encontró que los materiales eran cristalinos, además que se presentaba picos bien definidos de la fase anatasa con una estructura tetragonal, la cual se considera una de las más adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas. Se estimó que los tamaños de cristal fueron de 19.5 a 21 nm dependiendo de la temperatura y del periodo de tiempo utilizado. Se encontró que conforme aumentaba la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico aumentaba el tamaño de cristal de las películas. Con la ayuda del MEB se obtuvieron imágenes de sección transversal y de superficie, las cuales ayudaron a confirmar que los espesores están en gran congruencia con los medidos con la técnica de perfilometría y muestran que el rango del tamaño de los poros osciló entre 15-30 nm respectivamente. Se estimó la porosidad volumétrica con la ayuda de la teoría de promedio volumétrico y con los análisis experimentales de índice de refracción. La cual varió entre 40.3-43.6% cuando la velocidad de giro varió de 1000-2500. Estas películas  $\text{TiO}_2\text{-mp}$  se utilizaron como capas soporte y transportadores de electrones para dos tipos de configuraciones de celdas. Las conclusiones de estas se presentan a continuación.



## 5.2 Celda de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sensibilizada con CdS

En este trabajo se utilizaron películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ -mp como capas de soporte y transportadoras de electrones. Fueron sintetizadas con PVP al 20%, se dieron tratamientos térmicos de 120 a 550 °C por 1 y 3 horas. Se encontró que las mejores propiedades ópticas de estas películas fueron a 550 °C por tres horas. Con la ayuda de estas se fabricaron celdas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sensibilizadas con sulfuro de cadmio (CdS), por medio de la técnica de baño químico y SILAR, respectivamente. Se observó que las celdas mejoran su desempeño fotovoltaico al incrementar el número de depósitos de CdS, los cuales variaron de 5 a 30. El mejoramiento de las características fotovoltaicas con el CdS y el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  se pueden atribuir a lo siguiente: Cuando el  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  es depositado directamente sobre el  $\text{TiO}_2$ -mp, parte del material se fotodegrada dando como resultado la formación de una capa delgada de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , la cual hace que se incremente la resistencia eléctrica y la brecha de energía (4 eV).

Al mismo tiempo, la solución básica del baño químico a 80 °C usado para el depósito del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  puede producir un daño en el  $\text{TiO}_2$ -mp, impidiendo la nucleación de depósito del material. En el caso del CdS, éste actúa como una capa intermedia que permite una estructura estable sensibilizadora contra la fotodegradación y la nucleación. Sin embargo, las propiedades ópticas del  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  por ejemplo la  $E_g$  no ha sido modificada ya que permanece igual con y sin CdS. La mejor celda que se obtuvo fue con 30 ciclos y se obtuvo una eficiencia del 1.9%.

Como parte de las recomendaciones futuras, se sugiere reducir el tamaño de las partículas de CdS para lograr incrementar el área superficial cubierta por el CdS. Además de optimizar el horneado en la atmósfera de nitrógeno y promover la coalescencia de los granos de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  y con ello reducir el número de fronteras de grano dentro del material y que pudieran actuar como centro de recombinación de cargas.

### 5.3 Celda de perovskita

Las películas de  $\text{TiO}_2$ -mp se usaron como capas soporte y transportadora de huecos para celdas de perovskita. Para este tipo de celdas se usaron diferentes tipos de películas de  $\text{TiO}_2$ -mp sintetizadas a porcentajes de PVP del 20-50%. Se probaron diferentes rpm's de fabricación con la técnica de spin-coating. Se estimó la porosidad volumétrica con la ayuda de la teoría de promedio volumétrico con la ayuda de las mediciones de índice de refracción, la cual osciló entre 40-43%, la cual varió al cambiar las rpm, debido a la velocidad en que se evapora el solvente y como se arregla el material. Se prepararon dos tipos de celdas variando la capa transportadora de huecos, se utilizaron el Poli (3-hexiltiofeno-2,-5-diil) (P3HT) y el spiro-MeOTAD. Para la configuración con P3HT se usaron películas mp- $\text{TiO}_2$  con porcentaje al 20% de PVP, se obtuvieron celdas con eficiencias de 1.24 y 2.14%, cuando fueron fabricadas a 1500 y 2000 rpm. La mejor celda con esta configuración se obtuvo a 1000 rpm (308 nm de espesor y 41.6 % de porosidad), la cual presentó una densidad de corriente, de  $17.15 \text{ mA/cm}^2$ , generando un 6.29% de eficiencia, lo cual se debe a la morfología obtenida, el espesor y la porosidad volumétrica.

Finalmente, se utilizó el spiro-MeOTAD con material transportador de huecos, se optimizó el  $\text{TiO}_2$ -mp (se logró mayor entendimiento de la porosidad del material) un depósito más homogéneo y control del espesor. Además, se estudiaron las condiciones óptimas de depósito, estabilización, almacenamiento y medición de la perovskita. Con estas mejoras fue posible obtener mejores celdas, que fueron incrementando la eficiencia y finalmente se el mejor dispositivo de esta celda con el grupo de trabajo del laboratorio 204-204, el cual presentó un voltaje de 0.96 V, densidad de corriente de  $24.08 \text{ mA/cm}^2$ , un factor de llenado de 49.22 y una eficiencia del 11.37%.

#### **5.4 Recomendaciones**

Se recomienda utilizar otros polímeros (tensoactivos) para la obtención de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  para hacer comparaciones de las propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas. Además de mejorar las propiedades de la superficie con tratamientos con ácido ya éstos pueden crear nuevos enlaces que mejoran el depósito de la perovskita, así como del selenuro sulfuro de antimonio.

Se sugiere hacer un estudio de medición de porosidad y área superficial para corroborar las características del material con el método BHJ.

Se recomienda controlar más las condiciones de síntesis de la perovskita para incrementar su eficiencia, así como explorar otras síntesis y estudiar la estabilidad de las celdas bajo iluminación durante un tiempo determinado.

---

## Referencias

---

1. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2015). *World Population Prospects: The 2015 Revision, Key findings and Advance Tables*. Working Paper No. ESA/P/WP.241 **[https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/files/key\\_findings\\_wpp\\_2015.pdf](https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/files/key_findings_wpp_2015.pdf)**
2. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2017). *World Population Prospects: The 2017 revision*. **<https://esa.un.org/unpd/wpp/DataQuery/>**
3. J. Bongaarts y S. Greenhalgh. An Alternative to the one-child policy in China. *Population and Development Review*, 11(1985) 585-617. **<http://dx.doi.org/10.2307/1973456>**
4. T. Hesketh, L. Lu y Z.W. Xing. The effect of China's one-child family policy after 25 years. *The New England Journal of Medicine*, 353(2005) 1171-1176. **<http://dx.doi.org/10.1056/nejmhpr051833>**
5. M.I. Hoffert, K. Caldeira, A.K. Jain, E.F. Haites, L.D.D. Harvey, S.D. Potter, M.E. Schlesinger, S.H. Schneider, R.G. Watts, T.M.L. Wigley y D.J. Wuebbles. Energy implications of future stabilization of atmospheric CO<sub>2</sub> content. *Nature*, 395(1998) 881-884. **Doi:10.1038/27638**
6. M. Tao. Terawatt solar photovoltaics: Roadblocks and opportunities. *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*, (2014). **Doi:10.1007/978-1-4471-5643-7**
7. T.M.L. Wigley, R. Richels y J.A. Edmonds. Economic and environmental choices in the stabilization of atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations. *Nature*, 379(1996) 240-243. **Doi: 10.1038/379240a0**

8. NOAA National Centers for Environmental information, Climate at a Glance: Global Time series. Obtenido el 7 de Noviembre del 2017.  
**<https://www.ncdc.noaa.gov/cag/>**
9. International Energy Agency (IEA), World Energy Outlook 2015.  
**<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-outlook-2015.html>**
10. IEA. Oil Crises and Climate Challenges: 30 Years of Energy Use in IEA Countries, OECD (2004). **<http://dx.doi.org/10.1787/9789264018839-en>**
11. A.D. Sahin. Progress and recent trends in wind energy. Progress in Energy and Combustion Science, 30(2004) 501-543.  
**<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2004.04.001>**
12. E. T. Sundquist. The Global Carbon Dioxide Budget. Science, 259(1993) 934-941. **<http://dx.doi.org/10.1126/science.259.5097.934>**
13. J. T. Houghton, B.A. Callander y S.K. Varney. Climate Change 1992: The supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment. Cambridge University Press, (1993) 29-46.  
**[https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/publications\\_ipcc\\_supplementary\\_report\\_1992\\_wg1.shtml](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_supplementary_report_1992_wg1.shtml)**
14. K. Labitzke y M.P. McCormick. Stratospheric temperature increases due to Pinatubo aerosols. Geophysical Research Letters, 19(1992) 207-210.  
**<http://dx.doi.org/10.1029/91gl02940>**
15. J. Hansen, R. Rued, M. Sato y R. Reynolds. Global surface air temperature in 1995: Return to pre-Pinatubo level. Geophysical Research Letters, 23(1996) 1665-1668. **<http://dx.doi.org/10.1029/96gl01040>**
16. 2016 Climate Trends Continue to Break Records. (2016). NASA. Obtenido el 28 Noviembre del 2016, de:  
**<https://www.nasa.gov/feature/goddard/2016/climate-trends-continue-to-break-records>**
17. J. M. Espinosa Avalos. Construcción del gasoducto el encino-la laguna. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional (2015). Ciudad de

México,

México.

**<http://www.remeri.org.mx/tesis/INDIXETESIS.jsp?id=oai:tesis.ipn.mx:123456789/17269>**

18. Comisión Federal de Electricidad. Informe anual 2010. Recuperado de:  
**[http://www.cfe.gob.mx/ConoceCFE/1\\_AcercadeCFE/SiteAssets/Paginas/Publicaciones/Informe2010\\_CFEver031111.pdf](http://www.cfe.gob.mx/ConoceCFE/1_AcercadeCFE/SiteAssets/Paginas/Publicaciones/Informe2010_CFEver031111.pdf)**
19. Comisión Federal de Electricidad. Informe anual 2011. Recuperado de:  
**[http://www.cfe.gob.mx/conocecfe/1\\_acercadecfe/siteassets/paginas/publicaciones/informel2011.pdf](http://www.cfe.gob.mx/conocecfe/1_acercadecfe/siteassets/paginas/publicaciones/informel2011.pdf)**
20. E. Lokey. Barriers to clean development mechanism renewable energy projects in Mexico. *Renewable Energy*, 34(2009) 504-508.  
**<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.06.004>**
21. Comisión Federal de Electricidad. Informe anual 2012. Recuperado de:  
**[http://www.cfe.gob.mx/ConoceCFE/1\\_AcercadeCFE/Lists/Publicaciones%20Informes%20Anuales/Attachments/10/Informe2012CFE.pdf?Mobile=1](http://www.cfe.gob.mx/ConoceCFE/1_AcercadeCFE/Lists/Publicaciones%20Informes%20Anuales/Attachments/10/Informe2012CFE.pdf?Mobile=1)**
22. Comisión Federal de Electricidad. Informe anual 2014.
23. Comisión Federal de Electricidad. Informe anual 2015. Recuperado de:  
**<http://www.cfe.gob.mx/inversionistas/informacionreguladores/Documents/Informe%20Anual/Informe-Anual-2015-CFE-Acc.pdf>**
24. Secretaría de Energía. Prospectiva del sector Eléctrico 2015-2019. (2015), México. Recuperado de:  
**[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44328/Prospectiva\\_del\\_Sector\\_Electrico.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44328/Prospectiva_del_Sector_Electrico.pdf)**
25. P. V. Kamat. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2007) 2834-2860. **<http://dx.doi.org/10.1021/jp066952u>**
26. International Energy Agency. Key World energy statics (2016).  
**<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>**

27. European Photovoltaic Industry Association. Unlocking the Sunbelt potential of photovoltaics, (2010). [http://www.mesia.com/wp-content/uploads/2017/09/EPIA-Unlocking\\_the\\_Sunbelt\\_Potential-of-PV.pdf](http://www.mesia.com/wp-content/uploads/2017/09/EPIA-Unlocking_the_Sunbelt_Potential-of-PV.pdf)
28. G. R. Timilsina, L. Kurdgelashvili y P.A. Narbel. Solar energy: Markets, economics and policies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 449-465. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.08.009>
29. B. J. M. de Vries, D.P. van Vuuren y M.M. Hoogwijk. Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach. *Energy Policy*, 35 (2007) 2590-2610. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2006.09.002>
30. H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degrève y G. Cacères. Concentrated solar power plants: Review and design methodology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (2013) 466-481. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.032>
31. S. S. Chandel y A. Sarkar. Performance assessment of a passive solar building for thermal comfort and energy saving in a hilly terrain of India. *Energy and Buildings*, 86 (2015) 873-885. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.10.035>
32. Y. Ji, Z. Wang, H. Ning, H y X. Zhang. Field Investigation on Indoors Thermal Environment at a Rural Passive Solar House in Severe Cold Area of China. *Procedia Engineering*, 121 (2015) 596-603. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.1044>
33. M. Thirugnanasambandam, S. Iniyany y R. Goic. A review of solar thermal technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 312-322. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.014>
34. D. Barlev, R. Vidu y P. Stroeve. Innovation in concentrated solar power. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 2703-2725. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.020>

35. A. E. Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes Rendus 9 (1839) 561-567.
36. W. G. Adams y R. E. Day. The action of light on Selenium. Philosophical Transactions of the royal Society, 167(1877) 313-349  
**doi:10.1098/rstl.1877.0009**
37. C. E. Fritts. On a new form of Selenium Photocell. American Journal of Science, 26 (1883). **<http://www.ajsonline.org/content/s3-26/156/465.full.pdf+html>**
38. M. Planck. On the law of distribution of Energy in the normal spectrum. Annalen der Physik, 4(1901) 553.  
**<http://web.ihep.su/dbserv/compas/src/planck01/eng.pdf>**
39. A. Einstein. Zur Elektrodynamik bewegter Körper. Annalen der Physik, 17 (1905)891-921.  
**<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19053221004/epdf>**
40. D. M. Chapin, C.S. Fuller y G.L. Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. Journal applied Physics, 25 (1954) 676-677.  
**<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1721711>**
41. W. Shockley y H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cell. Journal of Applied Physics, 32 (1961) 510-519.  
**<http://dx.doi.org/10.1063/1.1736034>**
42. Florida Solar Energy Center, accesado el 13 de Enero del 2018:  
**<http://www.fsec.ucf.edu/en/about/history/index.htm>**
43. Renewable Energy Policy Network for the 21<sup>st</sup> Century. Renewable 2015 global status report. **[http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015\\_Onlinebook\\_low1.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf)**
44. U. Wachsmann y M. T. Tolmasquim. Wind power in Brazil—transition using German experience. Renewable Energy, 28(2003) 1029-1038.  
**[http://dx.doi.org/10.1016/s0960-1481\(02\)00212-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-1481(02)00212-4)**



45. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales. Estadísticas del agua en México, (2014).  
**<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM2014.pdf>**
46. J. Klapp, J. L. Cervantes Cota, & J. Chávez-Alcalá. Towards a cleaner planet (1st ed., pp. 281-283). Berlin: Springer, (2007).  
**<https://www.springer.com/us/book/9783540713449>**
47. J. Mundo-Hernández, B. de Celis Alonso, J. Hernández-Álvarez y B. de Celis-Carrillo. An overview of solar photovoltaic energy in Mexico and Germany. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 31 (2014) 639-649.  
**<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.029>**
48. Carla Ortiz Fuentes. Solar development in Mexico: What is the best strategy. Masters project proposal submitted in partial fulfillment of the requirements for the Masters of Environmental Management degree at the Nicholas School of the Environment of Duke University (2015). Durham, Carolina del Norte, USA.  
**[https://dukespace.lib.duke.edu/dspace/bitstream/handle/10161/9699/M\\_P1\\_COF.pdf%3Bsequence=1](https://dukespace.lib.duke.edu/dspace/bitstream/handle/10161/9699/M_P1_COF.pdf%3Bsequence=1)**
49. Renewable Energy Policy Network for the 21<sup>st</sup> Century. Renewable 2015 global status report. **[http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015\\_Onlinebook\\_low1.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf)**
50. Secretaría de Energía. Reporte de avance de energías limpias 2015.  
**[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/118995/Informe\\_Renovables\\_2015\\_2.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/118995/Informe_Renovables_2015_2.pdf)**
51. NREL mapas, accesado el día 20 de Diciembre del 2017:  
**<http://www.nrel.gov/gis/mapsearch/>**
52. Jessica Krüger. Interface engineering in solid state dye-sensitized solar cells. Tesis de doctorado. École polytechnique fédérale de Lausanne (2003). Lausanne, Francia.

<https://pdfs.semanticscholar.org/f240/5a27ef207ddec2da19eb8d3a80423a95302c.pdf>

53. M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D.A. Killer, H.N. Barad, P. M. Sberna, D. Nunes, R. Martins, A.Y. Anderson, A. Zaban y E. Fortunato. TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis. *Solar energy materials and Solar cells*, 132(2015) 549-556. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024814005364>
54. Y. Chan Choi, Y. Hui Lee, S. Hyuk Im, J. Hong Nih, T. Nath Mandal, W. Seok Yang y S. Ill Seok. Efficient inorganic-Organic heterojunction solar cells employing Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>/Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> graded-composition sensitizers. *Adv. Energy Mater*, 1301680(2014) 1-5. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201301680>
55. S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair. All-chemically deposited solar cell with antimony sulfide-selenide/lead sulfide thin films absorbers. *MRS Proc.* 1012 (2007) Y12-Y23. <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/div-classtitleall-chemically-deposited-solar-cells-with-antimony-sulfide-selenidelead-sulfide-thin-film-absorbersdiv/9B7060C6A8AA93745CB79FB4DE9E00F6>
56. M. Calixto-Rodríguez, H. Moreno-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Antimony chalcogenide/lead selenide thin film solar cell with 2.5% conversion efficiency prepared by chemical deposition. *ECS J. Solid state sci. Technol.* 2(2013) Q69-A73. <http://jss.ecsdl.org/content/2/4/Q69.full>
57. Y. Zhou y K. Zhu. Perovskite solar cells shine in the “valley of the Sun”. *ACS Energy letters* 1(2016) 64-67. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenergylett.6b00069>
58. H. Ting, D. Zhang, Y. He, S. Wei, T. Li, W. Sun, C. Wu, Z. Chen, Q. Wang, G. Zhang y L. Xiao. Improving device performance of perovskite solar cells by micro-nanoscale composite mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied physic* 57(2018). <http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.57.02CE01>

59. N. Ohta y A. R. Robertson. Colorimetry. Chichester, West Sussex, England: J. Wiley, (2005) 1-3.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470094745>
60. J. Duffie y W. Beckman. Solar engineering of thermal processes. Fourth edition. Hoboken: Wiley (2013) 1-172. <https://www.wiley.com/en-mx/Solar+Engineering+of+Thermal+Processes,+4th+Edition-p-9780470873663>
61. E. Chuvieco Salinero. Teledetección ambiental. 3rd ed. Barcelona: Ariel S.A. (2008) 49-52.  
[https://books.google.com.mx/books/about/Teledeteccion\\_ambiental.html?hl=es&id=aKsNXCVcTcQC&redir\\_esc=y](https://books.google.com.mx/books/about/Teledeteccion_ambiental.html?hl=es&id=aKsNXCVcTcQC&redir_esc=y)
62. S. Gandia, S. y J. Melia. La Teledetección en el seguimiento de los fenómenos naturales, recursos renovables: agricultura. Valencia: Universitat. Unidad de Teledetección (1991) 58-60.  
<http://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/123456789/26317>
63. S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt. Applied photovoltaics. Third edition- Earthscan (2011) 1-39.
64. K. Jäger, O. Isabella, A.H.M. Smets, R. A.C.M.M. Van Swaaji, M. Zeman. Solar Energy, Fundamentals, Technology, and Systems. Delf University of Technology (2014) .
65. C. Duncan, R. Willson, J. Kendall, R. Harrison y J. Hickey. Latest rocket measurements of the solar constant. Solar Energy, 28 (1982) 385-387.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038092X82902560>
66. W. D. Callister, Jr. & D. G. Rethwisch. Materials Science and Engineering: an Introduction. Eighth edition. John Wiley & Sons Inc., (2009) 5-12.  
[https://abmpk.files.wordpress.com/2014/02/book\\_material-science-callister.pdf](https://abmpk.files.wordpress.com/2014/02/book_material-science-callister.pdf)
67. D. R. Askeland. Ciencias e ingeniería de los materiales. Cuarta edición. Thomson Editores (2004) 11-19.

68. A. Hernández-Granados. Fabricación y evaluación de electrodos de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con CdS para uso en celdas solares. Tesis de maestría. Universidad Autónoma del Estado de Morelos (2014). Cuernavaca, Morelos. México.
69. S. A. Kalogirou. Solar energy engineering, processes and systems. Second edition. Academic press (2013) 481-495.  
**<https://www.elsevier.com/books/solar-energy-engineering/kalogirou/978-0-12-397270-5>**
70. D. K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. Third edition. John Wiley & sons, Inc., (2006) 127-689  
**<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471749095>**
71. J. Burschka. High performance solid-state mesoscopic solar cells. Tesis de doctorado. École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Suiza (2013).  
**[https://infoscience.epfl.ch/record/190619/files/EPFL\\_TH6006.pdf](https://infoscience.epfl.ch/record/190619/files/EPFL_TH6006.pdf)**
72. M. A. Green. Third generation photovoltaic: solar cell for 2020 and beyond. Physica E, 14 (2002) 65-70.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947702003612>**
73. NREL: Map Best Research-Cell Efficiencies chart:  
**<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>**
74. B. O'Regan y M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature, 353 (1991) 737-740.  
**<https://www.nature.com/articles/353737a0>**
75. J. Gong, J. Liang, K. Sumathy. Review on dye-sensitized solar cells (DSSC's): Fundamental concepts and novel materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 5848-5860.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211200319X>**
76. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C.K. Chiang y A.J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 578-580.  
**<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1977/c3/c39770000578>**

77. F.C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 394-412.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024808003486>**
78. P. L. Ong, I. A. Levitsky. Organic/IV,III-V Semiconductor Hybrid Solar Cells. *Energies*, 3 (2010), 313-334. **<http://www.mdpi.com/1996-1073/3/3/313>**
79. Y. Zhou, K. Zhu. *ACS Energy Letters*, 1 (2016) 64-67.  
**<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.6b00069>**
80. L. Zheng, D. Zhang, Y. Ma, Z. Lu, Z. Chen, S. Wang, L. Xiao, Q. Gong. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. *Dalton transactions*, 44 (2015) 10582.  
**<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/DT/C4DT03869J>**
81. Imágenes de estructuras cristalinas de TiO<sub>2</sub>. Obtenido el 4 de Mayo del 2018 de: **<https://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm>**
82. V.E. Henrich, P.A. Cox. *The surface science of metal oxides*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 1994.
83. H.K. Ardakani. Electrical and optical properties of in situ “hydrogen-reduced” titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation. *Thin solid films*, 248 (1994) 234-239.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609094900175>**
84. M. Peláez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’shea, M. H. Entezari, D.D. Dionysiou. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalyst for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312002391>**
85. A. N. Banerjee. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO<sub>2</sub>-base nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications*, 4 (2011) 35-65.  
**<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3781710/>**

86. J. Maçaira, L. Andrade, A. Mendes. Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25 (2013) 334-349.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004565>**
87. T. Xiu, Q. Qiao. Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells. *Energy and Environmental Science*, 4 (2011) 2700.  
**<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/ee/c0ee00632g#!divAbstract>**
88. N. Ambrosio (11 de Diciembre del 2013). Nontoxic, quantum dot research improves solar cells. Obtenido el día 8 de Mayo del 2018:  
**<https://phys.org/news/2013-12-nontoxic-quantum-dot-solar-cells.html>**
89. P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, S.G. Mhisalkar. Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials today*, 17 (2014) 16-23.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702113004562>**
90. W. Wang, C. Lu, Y. Ni, M. Su, Z. Xu. A new sight on hydrogenation of F and N-F doped [001] facets dominated anatase TiO<sub>2</sub> for efficient visible light photocatalyst. *Applied catalysis B*, 127 (2012) 28-35.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312003463>**
91. N. Arconada, Y. Castro, A. Durán. Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol gel. *Applied catalysis A: General* 385 (2010) 101-107.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X10004837>**
92. S. Mahshid, M. Askari, M. S. Ghamsari. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticle by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Journal of materials processing technology* 189 (2007) 296-300.  
**<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092401360700088X>**
93. M. T. Ramírez-Palma, R. Huirache-Acuña, G. Espinosa-Acosta, G. Hernández-Padrón. Estado del arte del proceso de sol-gel en México. *Ciencia ergo sum*, vol 17, núm 2, julio-octubre, Universidad Autónoma del

- Estado de México, Toluca México. (2010) 183-188.  
<http://www.redalyc.org/pdf/104/10413200009.pdf>
94. L. L. Hench, J. K. West. The sol-gel process. Chemical reviews 90 (1990) 33-72. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
95. J.L. Salager. Surfactantes tipos y usos. Laboratorio de Formulación Interfaces, Reología y Procesos FIRP. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Mérida 5191m, Venezuela. Cuaderno FIRP S300-A (2002).  
<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>
96. Ramón Alfonso Iñiguez Palomares. Propiedades físicas de membranas fluidas. Tesis, Universidad de Sonora (2012)  
<http://www.bidi.uson.mx/tesisDet.aspx?crit1=TITULO&texto1=Propiedades%20f%C3%ADsicas%20de%20membranas%20fluidas&crit2=TITULO&texto2=>
97. G. A. Luurtsema. Spin coating for rectangular substrates. Master of science in electrical engineering, University of California Berkeley (1997). Berkeley, California, USA. <http://www.davidlu.net/gluurtsMS.pdf?G=736&ln=jp>
98. D.B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson. Spin coating of thin and ultrathin polymers films. Polymer engineering and science, (1998) 2039-2045.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.10373>
99. D. Bornside, C. Macosko, L. Scriven. On the modelling of spin coating. Journal of imaging technology, Vol. 13 (1987) 122.  
<https://experts.umn.edu/en/publications/modeling-of-spin-coating>
100. O. Savadogo. Thin-film semiconductors deposited in nanometric scales by electrochemical and wet chemical methods for photovoltaic solar cells applications, in: R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds), Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 12, Wiley-VCH, Verlag, 2010, pp. 277-350.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527633227.ch5>

101. J. A. Christians, D.T. Leighton Jr., P.V. Kamat. Rate limiting interfacial hole transfer in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solid state solar cells. *Energy Environ. Sci* 7 (2014) 1148-1158. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ee/c3ee43844a#!divAbstract>
102. A. Hernández-Granados, J. Escorcía-García, D. Pérez-Martínez, J. García-Cerrillo, C. Menchaca-Campos, H. Hu.  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sensitized solar cells prepared by solution deposition. *Material Science in semiconductor processig* 56 (2016) 222-227. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800116303250>
103. Y. Chan Choi, Y. Hui Lee, S. Hyuk Im, J. Hong Noh, T. Nath Mandal, W. Seok Yang, S. Il Seok. Efficient Inorganic-Organic heterojunction solar cells employing  $\text{Sb}_2(\text{S}_x/\text{Se}_{1-x})_3$  graded-composition sensitizers. *Advanced energy materials*, 4 (2014) 1301680 (1-5). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201301680>
104. Z. Song, S. C. Waththage, A. B. Philips, M. J. Heben. Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. *Journal of photonics for energy* 6 (2), (2016), 022001. <https://www.spiedigitallibrary.org/journals/journal-of-photonics-for-energy/volume-6/issue-02/022001/Pathways-toward-high-performance-perovskite-solar-cells--review-of/10.1117/1.JPE.6.022001.full>
105. G. A. Al-Dainy, S. E. Bourdo, V. Saini, B.C. Berry, A. S. Biris. Hybrid perovskite photovoltaic devices: properties, architecture and fabrication methods. *Energy technology*, 5, (2017) 373-401. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ente.201600486>
106. W. Seok Yang, B.W. Park, E.H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S.S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S.I. Seok. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar



- cells. Science 356 (2017), 1376-1379.  
<http://science.sciencemag.org/content/356/6345/1376>
107. X. Sun, J. Xu, L. Xiao, J. Chen, B. Zhang, J. Yao, S. Dai. Influence of porosity of the TiO<sub>2</sub> film on the performance of the Perovskite solar cell. International Journal of Photoenergy. Article ID 49355265, 10 pages (2017).  
<https://www.hindawi.com/journals/ijp/2017/4935265/abs/>
108. D. Pérez-Martínez, J.D. Gonzaga-Sánchez, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez- García, J. Escorcía-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Phys. Simple solar of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films. Physica Status Solidi RRL 10 (2016) 388–396.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.201510423>
109. D. K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons, Inc., (2006) 585-590.  
<https://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471739065,miniSiteCd-IEEE2.html>
110. J. A. Del Río, S. Whitaker. Maxwell's Equations in two-phase systems I: Local electrodynamic equilibrium. Transport in Porous Media 39 (2000) 159-186. <https://doi.org/10.1023/A:1006617029519>
111. J. A. Del Río, S. Whitaker. Maxwell's Equations in two-phase systems II: Equation model. Transport in Porous Media 39 (2000) 259-287.  
<https://doi.org/10.1023/A:1006609313589>
112. V.S. Travkin, I. Catton. Transport phenomena in heterogeneous media based on volume averaging theory. Advances in Heat Transfer 34 (2001) 1-144. [https://doi.org/10.1016/S0065-2717\(01\)80011-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2717(01)80011-3)
113. M. M. Braun, L. Pilon. Effective optical properties of non-absorbing nanoporous thin films. Thin Solid Films 496 (2006) 505-514.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.173>
114. P. Vasudevan, S. Thomas, P.R. Biju, C. Sudarsanakumar, N.V. Unnikrishnan. Synthesis and structural characterization of sol-gel derived titania/poly (vinyl pyrrolidone) nanocomposites. Journal of Sol-Gel Science

- and Technology, 62 (2012) 41-46.  
**<https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-012-2680-3>**
115. X. Liu, H. Yang, L. Han, W. Liu, C. Zhang, X. Zhang, S. Wang, Y. Yang. Mesoporous-shelled CeO<sub>2</sub> hollow nanospheres synthesized by a one-pot hydrothermal route and their catalytic performance. *CrystEngComm* 15 (2013) 7769-7775. **<http://dx.doi.org/10.1039/c3ce40959g>**
116. Y. Cheng, Y. Zhao, Y. Zhang, X. Cao. Preparation of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> fibers by electrospinning combined with sol-gel process. *Journal of Colloid and Interface Science* 344 (2010) 321-326. **<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.044>**
117. Alqurshi, K.L.A. Chan, P.G. Royall. *In-situ* freeze-drying - forming amorphous solids directly within capsules: An investigation of dissolution enhancement for a poorly soluble drug. *Scientific Reports* 7 (2017) 1-16. **<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-02676-2>**
118. J. Tientong, S. Garcia, C.R. Thurber, T.D. Golden. Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction. *Journal of Nanotechnology* (2014) 1-6. **<http://dx.doi.org/10.1155/2014/193162>**
119. Lu, Y. Sun, J. Liu, X. Wang, S. Liu, W. Feng. Enhanced photochromism of heteropolyacid/polyvinylpyrrolidone composite film by TiO<sub>2</sub> doping. *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2014) 41583. **<http://dx.doi.org/10.1002/app.41583>**
120. D. Luo, T. Zhang, I. Zhitomirsky. Electrophoretic deposition of tannic acid-polypyrrolidone films and composites. *Journal of Colloid and Interface Science* 469 (2016) 177-183. **<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.027>**
121. N. Mendoza, F. Paraguay-Delgado, L. Hechavarría, M. E. Nicho, H. Hu. Nanostructured polyethylene glycol-titanium oxide composites as solvent-free viscous electrolytes for electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 2478-2484. **<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.04.035>**

122. W. Septina, S. Ikeda, M.A. Khan, T. Hirai, T. Harada, M. Matsumura, L.M. Peter. Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4882-4888. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611003021?via%3Dihub>

---

# Anexo 1

---

## Productos de tesis obtenidos y/o estancias académicas realizadas.

### A) Artículos publicados en revistas internacionales:

1. **A. Hernández-Granados**, J. Escorcia-García, D. Pérez-Martínez, J. García-Cerrillo, C. Menchaca-Campos and H. Hu. *Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells prepared by solution deposition methods*. Materials Science In Semiconductor Processing, 56 (2016) 222-227.
2. **A. Hernández-Granados**, A.N. Corpus-Mendoza, P. M. Moreno-Romero, C.A. Rodríguez-Castañeda, J.E. Pascoe-Sussoni, O.A. Castelo-González, C. Menchaca-Campos, J. Escorcia-García and H. Hu. *Optically uniform thin films of mesoporous TiO<sub>2</sub> for perovskite solar cell applications (Enviado)*.
3. M. González-Abrego, **A. Hernández-Granados**, C. Guerrero-Bermea, A. Martínez-De la Cruz, D. García-Gutierrez, S. Sepúlveda-Guzmán and R. Cruz-Silva. *Mesoporous titania nanofibers by solution blow spinning*. Journal of Sol-Gel Science and Technnology, 81 (2016), 468-474.
4. J. García-Cerrillo, A.N. Corpus-Mendoza, P.M. Moreno-Romero, **A. Hernández-Granados** and H. Hu. *Improvement of the morphological and electrical characteristics of Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> compact thin films and their incorporation into hybrid solar cells*. Materials Science in Semiconductor Processing 72 (2017) 106-114.

5. J. Escorcia-García, M. Domiguez-Díaz, **A. Hernández Granados** and H. Martínez. *Antimony Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition Using Tartaric Acid as Complexing Agent*. MRS advances, volume 3, Issue 56 (Energy and Technologies) (2018) 3307-3313.
6. Woo Jung Shin, **A. Hernández-Granados**, Wen-His Huang, H. Hu and M. Tao. *Sulfurization of Hematite  $Fe_2O_3$  and Anatase by Annealing in  $H_2S$* . Materials Chemistry and Physics 222 (2019) 152-158.

### **B) Estancias académicas**

1. Estancia en Arizona State University de enero 2016 a enero 2017

### **C) Trabajos presentados en congresos nacionales e internacionales:**

1. **Araceli Hernández-Granados**, J. Escorcia-García, R. Cruz-Silva, S. Sepúlveda-Guzmán, E.C. Menchaca-Campos, J. Uruchurtu-Chavarin y F. Castellón-Barraza. Fabricación y caracterización de electrodos de  $TiO_2$  sensibilizados con CdS para celdas solares tipo Grätzel. Segundo coloquio de técnicas electroquímicas avanzadas. 23 de septiembre 2014. Cuernavaca, Morelos (Póster).
2. **Araceli Hernández-Granados**. II simposio de síntesis y caracterización de nanoestructuras. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León. 30 abril del 2015 (Asistencia).

3. **Araceli Hernández-Granados**, J. Escorcia-García, D. Pérez-Martínez, P.K. Nair, J. García-Cerrillo y E.C. Menchaca-Campos. Fabricación y caracterización celda solar:  $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . Tercer coloquio uso de técnicas electroquímicas. Cuernavaca, Morelos (Póster).
4. **Araceli Hernández-Granados**, J. Escorcia-García, D. Pérez-Martínez, P.K. Nair, J. García-Cerrillo y E.C. Menchaca-Campos. Desempeño fotovoltaico de heterouniones de estado sólido de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso sensibilizado con  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . 4to coloquio de diseño & texturas de nanoestructuras. Instituto tecnológico de Oaxaca. Noviembre 9 y 10 del 2015 (Oral).
5. **Araceli Hernández-Granados**, J. Escorcia-García, D. Pérez-Martínez, H. Hu, J. García-Cerrillo and E.C. Menchaca-Campos. *Photovoltaic performance of solid state Heterojunctions with  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  sensitized mesoporous  $\text{TiO}_2$  layers*. MRS spring meeting and exhibit. Marzo 28-Abril 1 del 2016. Phoenix, Arizona (Póster).
6. **Araceli Hernández-Granados**, José Escorcia-García, Diego Pérez-Martínez, José García-Cerrillo, Carmina Menchaca-Campos and Hailin Hu. *Towards the improvement of the Antimony Sulfide-Selenide sensitized solar cells: Effect of mesoporous  $\text{TiO}_2$  annealing and CdS interlayer*. MRS spring meeting and exhibit. Abril 17-21 del 2017. Phoenix, Arizona (Póster).
7. **Araceli Hernández-Granados**. Science writing workshop. MRS spring meeting and exhibit. Abril 17-21 del 2017. Phoenix, Arizona (Taller).

8. **Araceli Hernández Granados**, Paola M. Moreno-Romero, Johar E. Pascoe-Sussoni, Carlos A. Rodríguez-Castañeda, E. Carmina Menchaca-Campos and Hailin Hu. *Low-Cost of mesoporous TiO<sub>2</sub> for perovskite solar cells*. MRS spring meeting and exhibit. Abril 2-6 del 2018. Phoenix, Arizona (Póster).
9. **Araceli Hernández Granados**. J. Escorcia-García, M. Domiguez-Díaz and H. Martínez *Antimony Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition Using Tartaric Acid as Complexing Agent*. MRS spring meeting and exhibit. Abril 2-6 del 2018. Phoenix, Arizona (Póster).
10. A.N. Corpus-Mendoza, J. García-Cerrillo, P.M. Morelo-Romero, **A. Hernández-Granados** y H. Hu. Efecto del tamaño de poro en la capa de dióxido de titanio en la eficiencia e histéresis de celdas solares híbridas de perovskita. XI taller de física de la materia condensada y molecular. Junio 12-14 del 2017. Cuernavaca, Morelos (Plática).
11. Carlos A. Rodríguez Castañeda, Paola Marcela Moreno-Romero, **Araceli Hernández-Granados**, José García-Cerrillo and Hailin Zhao Hu. *Multi-grid front contact integration in perovskite hybrid solar cell*. Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies Symposium at the XXVI International Materials Research Congress. Agosto 20-25 del 2017. Cancún, Mexico (Póster).
12. David Mateus Torres-Herrera, Evelyn Betsabé Díaz-Cruz, Paola Marcela Moreno-Romero, Alejandro Baray-Calderón, **Araceli Hernández-Granados**, José García-Cerrillo, Roger Castillo-Palomera and Hailin Zhao Hu. *Thermal evaporation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ultra-thin films for hybrid solar cells*

*applications*. Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies Symposium at the XXVI International Materials Research Congress. Agosto 20-25 del 2017. Cancún, Mexico (Póster).

13. Paola Marcela Moreno-Romero, Asiel Neftalí Corpus-Mendoza, **Araceli Hernández-Granados**, José García-Cerrillo, Carlos Alberto Rodríguez-Castañeda and Hailin Zhao Hu. *Strontium replacement in organometallic halide perovskite solar cells*. Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies Symposium at the XXVI International Materials Research Congress. Agosto 20-25 del 2017. Cancún, México (Póster).

14. J. Escorcía-García, **A. Hernández-Granados**, M. Domínguez-Dríaz, H. Martínez, D. Becerra-García. *Fabrication of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sensitized solar cells by chemical bath deposition using tartaric acid as complexing agent*. International Materials Research Congress. Agosto 19-24 del 2018. Cancún, México (Póster).

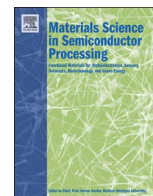




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/msssp](http://www.elsevier.com/locate/msssp)

# Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells prepared by solution deposition methods



Araceli Hernández-Granados<sup>a,b</sup>, José Escorcía-García<sup>c,\*</sup>, Diego Pérez-Martínez<sup>d</sup>,  
José García-Cerrillo<sup>a</sup>, Carmina Menchaca-Campos<sup>b</sup>, Hailin Hu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos 62580, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Cuernavaca, Morelos 62209, Mexico

<sup>c</sup> CONACYT-CINVESTAV del IPN, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial, Ramos Arizpe 25900, Mexico

<sup>d</sup> UNITEC MÉXICO-Campus Cuitláhuac, Norte 67 2346, San Salvador Xochimanca, Ciudad de México 02870, Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 30 May 2016

Received in revised form

18 August 2016

Accepted 27 August 2016

## Keywords:

Semiconductor sensitized solar cells

Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> absorber

CdS nanoparticle

Mesoporous TiO<sub>2</sub>

SILAR

Chemical bath deposition

## ABSTRACT

Solid state semiconductor sensitized solar cells are a very active research subject in emerging photovoltaic technologies. In this work, heterojunctions of antimony sulfide-selenide (Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>) solid solution as the absorbing material and cadmium sulfide coated titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>/CdS) as the electron conductor have been developed with solution deposition methods such as spin-coating, successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR), and chemical bath deposition. In particular, CdS has been deposited on mesoporous TiO<sub>2</sub> layers by SILAR deposition, followed by the chemical deposition of Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>. It was found that by increasing the number of CdS SILAR deposition, both the open circuit voltage  $V_{oc}$  and the short circuit current density  $J_{sc}$  of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells had been increased from 153 to 434 mV and 0.77–9.73 mA/cm<sup>2</sup>, respectively. This improvement was attributed to the fact that the presence of the CdS on TiO<sub>2</sub> surface reduces the formation of undesired Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and promotes a better nucleation of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> during the chemical bath deposition. The best result was obtained for the solar cell with 30 cycles of CdS which produced a  $V_{oc}$  of 434 mV, a  $J_{sc}$  of 9.73 mA/cm<sup>2</sup>, and a power conversion efficiency of 1.69% under AM1.5 G solar radiation.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

During the last decades intensive research works have been carried out on new materials and solar cell structures in order to develop new photovoltaic technologies that could substitute/complement the well-established Si-based photovoltaic technology and enable the future demands of energy consumptions with low ambient impact [1]. Among the novel photovoltaic structures are the dye and semiconductor sensitized solar cells (SCs), extremely thin film SCs, quantum dot SCs, thin film heterojunction SCs, organic and hybrid SCs. The dye-sensitized SCs have reached high power conversion efficiencies, 13% [2], however, they still present the problem of solution leakage and the use of environmental-unfriendly organic electrolyte. To overcome this, inorganic semiconductor sensitizer and solid state hole-transporting materials have been investigated in the development of semiconductor sensitized SCs (SSSCs) and organic SCs [3–5].

\* Corresponding author.

E-mail address: [jose.escorcia@cinvestav.mx](mailto:jose.escorcia@cinvestav.mx) (J. Escorcía-García).

Inorganic semiconductors offer several advantages for sensitizing such as high absorption coefficient, convenient band gap tailoring, large intrinsic dipole moment, high carrier mobility, and stability [6]. A wide range of semiconductor sensitizers have been studied such as CdS, CdSe, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, HgTe, PbS, CuS, CdTe, and CuInS<sub>2</sub> [7–12]. Among these materials antimony trisulfide (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) has been widely used as a sensitizer in the SSSCs due to its suitable band gap  $E_g$  of 1.5–1.8 eV, strong optical absorption ( $> 10^5$  cm<sup>-1</sup> in the visible region), and environmental-friendly characteristics [3,5,13–15]. Nevertheless, the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> exhibits certain electrical limitations such as low diffusion length and high recombination of the photo-generated carriers in the bulk as well as at the surface that limit its use for high-efficiency solar cell applications [16,17]. In order to tackle these problems, the use of a hole-transporting material (HTM) between the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> material and the back contact is normally implemented. This reduces the recombination of the carriers at the surface of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and improves the collection of the photo-generated carriers [17,18]. However, these HTMs are usually organic which degraded under UV radiation limiting their use for continuous solar radiation.

Another strategy to reduce the recombination process is through the improvement of the intrinsic conductivity of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . This could be done by doping the absorber or by the formation of a solid solution between the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ), which can exploit the optical and electrical properties of both materials. There are a few works reporting the synthesis and characterization of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  material for SCs [19–21]. Among these reports it is worth to highlight the results obtained by Choi et al. [21] who reports a solar cell with power conversion of 7.5% under 50 mW/cm<sup>2</sup> of illumination. The antimony sulfide-selenide was obtained by the deposition of a single precursor of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  by spin coating followed by a chemical deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , and a subsequent heating of both materials in an argon atmosphere to promote the formation of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  material. This produced a compositional gradient along the structure that allowed a better charge transport and improved the photocurrent density of the cells. Recently, it has been reported the fabrication of  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  based thin film solar cells, prepared by chemical bath and thermal evaporation, using a simple methodology to deposit the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  precursor [22]. The  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  film was obtained directly from a chemical solution at 80 °C, which contains potassium antimony tartrate, thioacetamide and selenosulfate as the sources for the Sb, S, and Se ions, respectively. The precipitate that was not deposited as thin film was collected, washed and dried in an oven. Then, the dried-precipitate was used as powder source for the deposition of  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  films by thermal evaporation. The resulting solar cells exhibited a power conversion efficiency of 2.7% and 3.5% under AM1.5 G solar radiation by chemical and thermal evaporation deposition.

In this work chemical bath deposited  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  has been used in semiconductor sensitized solar cells. It is also presented the characterization and properties of the materials that constitute the solar cells. Furthermore, it is discussed the role of the CdS sensitizer during the deposition of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  material and its implications in the photovoltaic characteristics of the resulting SSCs as well as their further improvement.

## 2. Experimental details

### 2.1. Fabrication of mp-TiO<sub>2</sub> electrodes

The solar cells were fabricated on fluorine doped tin oxide ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ )-coated glass substrates with a sheet resistance of 13 Ω (Sigma-Aldrich). The conductive substrates were cut to 2.5 × 2.5 cm<sup>2</sup> pieces, washed with neutral soap, rinsed with distilled water, and dried. Then, a 60 nm thick blocking layer of titanium dioxide (bl-TiO<sub>2</sub>) was deposited on the FTO substrates by using a sol-gel solution composed of 20 mL of 2-propanol (99%), 1.2 mL of titanium isopropoxide (97%), and 0.4 mL of HCl (36.5–38%), as described in [23]. All these reagents were purchased from Sigma-Aldrich. The sol-gel solution was spin-coated onto the FTO substrates at 2000 rpm and heated at 450 °C during 30 min. Later, a mesoporous (mp)-TiO<sub>2</sub> layer was deposited on the FTO/bl-TiO<sub>2</sub> substrates. For this purpose, a TiO<sub>2</sub> sol-gel solution precursor was synthesized by adding 1.5 mL of titanium isopropoxide in a solution composed of 3 mL of acetic acid (99.9%, Fermont) and 3 mL of ethanol (99.9%, J.T. Baker) under continuous stirring. After 15 min, 0.45 g of poly(vinylpyrrolidone) (PVP, Sigma-Aldrich,  $M_w \sim 1,300,000$ ) dissolved in 7.5 mL of ethanol was added to the previous solution, keeping again the stirring during 1 h [24]. Then, the solution was spin-coated at 2000 rpm on the FTO/bl-TiO<sub>2</sub> substrates and heated at 120 °C during 30 min to remove the solvent. Later, the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> substrates were annealed at 550 °C during 3 h in air to promote the formation of the anatase crystalline phase.

### 2.2. Surface modification of mp-TiO<sub>2</sub> with CdS by SILAR

The FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> substrates were sensitized with nanoparticles of CdS using successive ionic layer absorption and reaction (SILAR) technique. Methanolic solutions of 0.05 M cadmium chloride (J.T. Baker, 79.9%) and 0.05 M sodium sulfide (Fermont, 99.6%) were used as cadmium and sulfur source precursors, respectively [25]. The methanolic solutions were prepared using a proportion of 50:50 in volume of distilled water and methanol. Then, the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> substrates were firstly immersed in the cadmium source during 60 s, followed by a rinsing with distilled water during 30 s to remove the excess of Cd ions. Later, the substrates were immersed in the sulfur source for another 60 s, followed by a subsequent rinsing in distilled water during 30 s. This process corresponds to one cycle of CdS deposition by SILAR. The number of cycles used for the CdS deposition ranged from 5 to 30 cycles.

### 2.3. Deposition of $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ on mp-TiO<sub>2</sub>/CdS structures by chemical bath

For the deposition of  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  thin films, it was used the same methodology described in [22]. It was prepared a chemical bath solution composed of: 8.3 mL of 0.1 M potassium antimony tartrate (Sigma-Aldrich, 99.0–103%), 3.3 mL of 3.7 M triethanolamine (Fermont, RG 99%), 1 mL of concentrated ammonia (aq.), 10 mL of 10<sup>-5</sup> M silicotungstic acid (Sigma-Aldrich, 99.9%), 2.3 mL of 1 M thioacetamide (Fermont, 99%), 0.5 mL of 0.4 M selenosulfate solution, 1 mL of 0.1 M sodium thiosulphate (Fermont, 99.9%) and distilled water to complete the final volume to 80 mL. The chemical deposition of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  film was performed at 80 °C for 3.5 h.

### 2.4. Fabrication of $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sensitized SCs

The FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> structures, sensitized with and without CdS nanoparticles, were used as substrates for deposition of  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  thin films by chemical deposition. Since the actual thickness of the ternary compound films, deposited on naked glass substrates, was about 60 nm, a second deposition was required to achieve a final thickness of approximately 100 nm. Then, a pair of carbon contacts with a size of 0.5 cm<sup>2</sup> were placed on the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  films using a graphite acrylic paint (SPIE-05006-AB). The completed structures were heated at 300 °C in nitrogen during 30 min keeping a pressure of 20 Torr. Later, silver contacts were placed on the graphite contacts in order to reduce its sheet resistance to about 1 Ω.

### 2.5. Characterization

The morphology of the materials was acquired with a field-emission SEM (Bruker Quantax S-5500) at 1.5 kV. The XRD patterns of the samples were recorded at glazing incidence from 0.5 to 2° (Rigaku D-Max 2200) with Cu-K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm). The optical absorption of the materials was measured using a UV-Vis-NIR spectrophotometer (Jasco V-670), with incident light on the film side. The current density vs. voltage (*J-V*) curves were measured with a metal mask of 0.3 cm<sup>2</sup> in area using a Sciencetech (Canada) Photovoltaic Testing System (PTS) equipped with a source meter, an illumination source of 1000 W/m<sup>2</sup> (air-mass 1.5 G), and a calibrated Si-reference cell. The EQE spectra were acquired with a power source, a monochromator and a lock-in amplifier mounted in the same PTS system.

### 3. Results and discussion

Fig. 1a shows SEM image of the mesoporous TiO<sub>2</sub> structure of 300 nm in thickness, deposited on the FTO/bl-TiO<sub>2</sub> substrates. As can be seen, the layer is constituted by particulates of approximately 50 nm in size, separated by voids or pores, with a Gaussian distribution of particle sizes. The mean particle size of the mp-TiO<sub>2</sub> structure is in accordance with those reported in solar cells with high power conversion efficiency [21]. However, the opened area (porosity) is smaller than expected. The influence of this in the performance of the solar cells will be discussed further on. The SEM image in Fig. 1b corresponds to the mp-TiO<sub>2</sub> structure after sensitizing with CdS nanoparticles having a mean size of ~10 nm, produced by SILAR with 30 cycles of immersion. It is observed that the CdS nanoparticles covered most of the mp-TiO<sub>2</sub> surface, resulting in a considerable reduction of the opened area in the pores. If the sensitizing process is prolonged beyond 30 cycles of SILAR, a powder-like surface was obtained due to an irregular CdS deposition. For this reason the number of SILAR depositions was limited to 30 cycles of immersion. Fig. 1c shows the surface morphology of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> absorber with 100 nm in thickness deposited on the mp-TiO<sub>2</sub>/CdS structure by chemical bath deposition and heated at 300 °C in nitrogen. It is composed of small (30–40 nm) and large grains (100–200 nm) covering the whole surface of the previous structure (mp-TiO<sub>2</sub>/CdS). The large grains

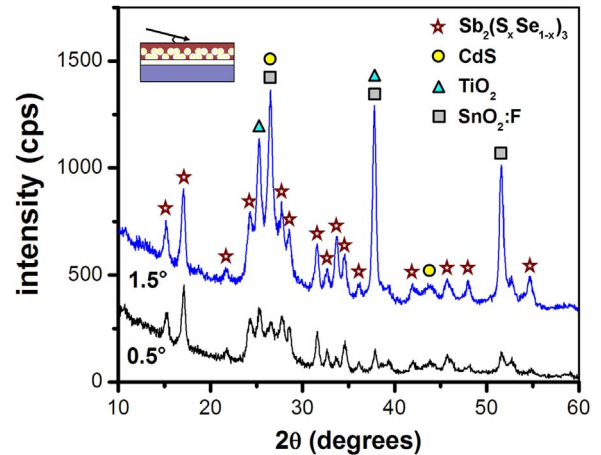


Fig. 2. XRD patterns of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells measured at different incident angles without graphite contacts.

result from the coalescence of the smaller grains during the annealing at 300 °C, which helps compacting the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> film and reducing the pinholes along the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> film thickness. The wide distribution of grain size could originate different effects in the performance of the solar cells: i) small grains produce a better absorption of the light since they disperse less the UV-

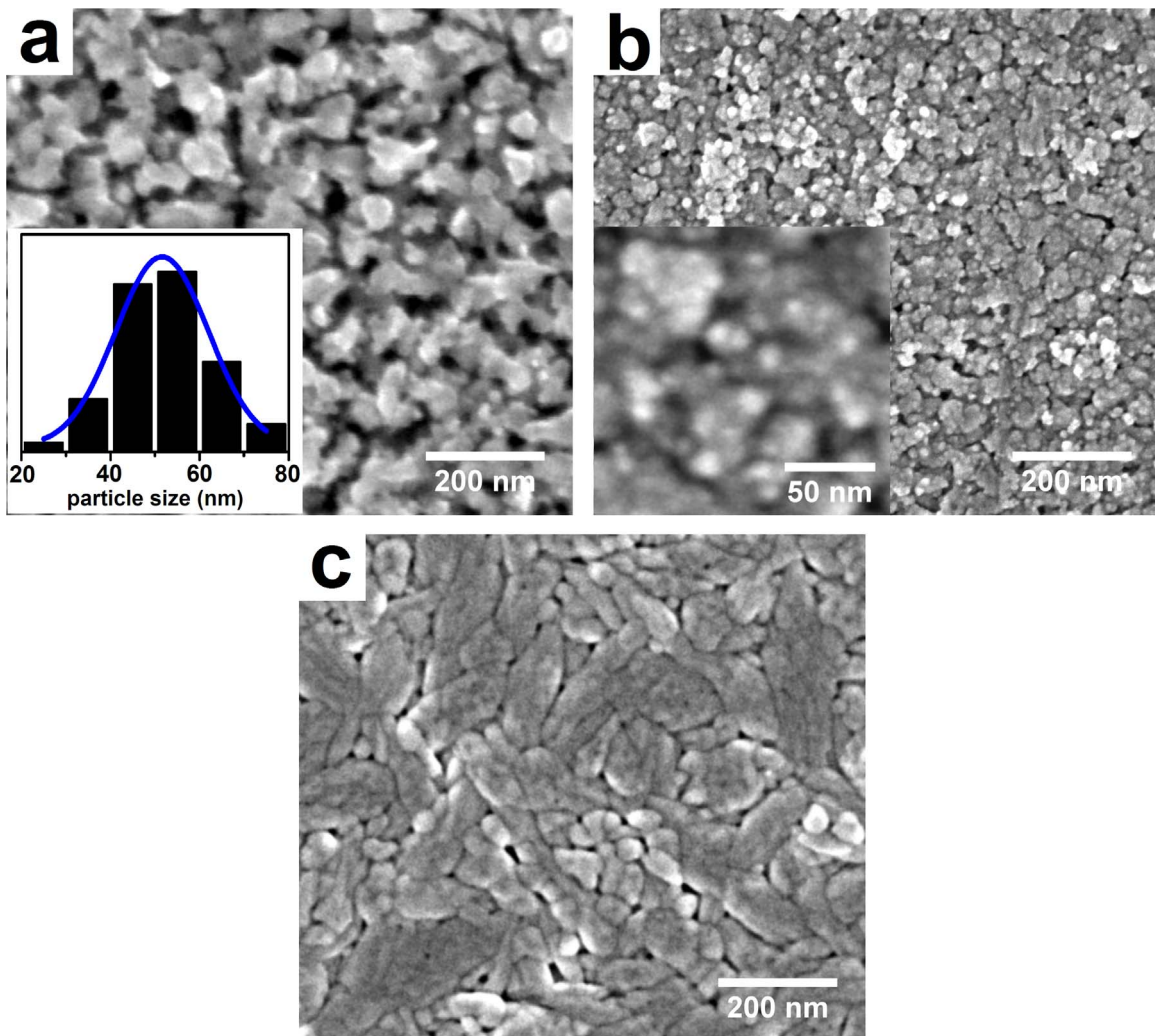


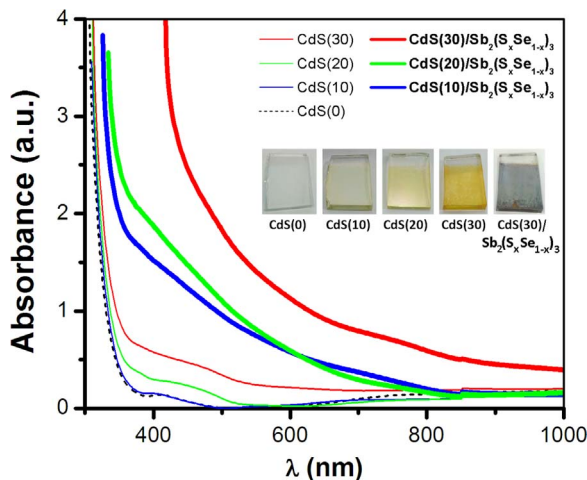
Fig. 1. SEM images of the surface morphology of the mp-TiO<sub>2</sub>/CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> solar cells during each step of deposition of the materials: of (a) mesoporous TiO<sub>2</sub> after heating at 550 °C in air during 3 h; the mp-TiO<sub>2</sub> layers with (b) CdS and (c) CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> absorbers. Inset in Fig. 1a: particle size distribution of the mp-TiO<sub>2</sub> layer.



visible light, but at the same time they have a higher number of grain boundaries acting as recombination centers for the photo-carriers; ii) on the other hand, large grains have less recombination centers, but with high dispersion of the light in the UV–visible region. Then, it is desirable to have a further absorbing film composed only of large grains with a narrow grain size distribution to reduce the photocurrent losses (due to the charge recombination at the grain boundaries), which is one of the main reasons for the poor performance in the solar cells.

The XRD patterns of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sensitized solar cells, recorded at incident angles ( $\theta$ ) of 0.5 and 1.5° without the back C-Ag contacts, are showed in Fig. 2. Since the penetration depth of the X-rays into the sample can be controlled with  $\theta$ , at an angle of 0.5° the structural information of the surface of the sample, the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  film, is obtained. Under this condition, all the peaks match the crystalline orthorhombic structure of the solid solution  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ . Using the peak placed at 31.61°, corresponding to the (221) plane, and the Scherrer's equation, a crystallite size of 23 nm is obtained. Using the same plane, the PDF standards corresponding to the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  materials, and the Vegard's law, it is possible to determine the composition of the solid solution. This results in a Se-rich material with a  $\text{Sb}_2(\text{S}_{0.39}\text{Se}_{0.61})_3$  composition. For the incident angle of 1.5°, a slightly left-shift of the (221) plane position was observed (31.59°), indicating that the lower part of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  material, in contact with the mp-TiO<sub>2</sub>/CdS interface, is slightly richer in selenium ( $\text{Sb}_2(\text{S}_{0.37}\text{Se}_{0.63})_3$ ) than that at the surface. However, the crystallite size along the thickness remains constant (23 nm). Furthermore, the characteristic peaks of the crystalline phases of Greenockite (CdS), Anatase (TiO<sub>2</sub>), and Cassiterite (SnO<sub>2</sub>) were also presented in the XRD patterns as they were covered by the ternary film.

The optical absorption spectra of the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> structures, sensitized with CdS and  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  materials, are shown in Fig. 3. As it is observed the absorbance of the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>, sensitized only with CdS (thin lines), gradually increases from 0.06 without CdS (CdS-0) to 0.47 with 30 cycles of CdS (CdS-30) at a wavelength of 450nm. The absorption edge, corresponding to the optical band gap of the mp-TiO<sub>2</sub> and CdS, are placed at 380 (3.2eV) and 520nm (2.4eV), respectively. On the other hand, the absorbance increases significantly when the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  film is deposited on the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/CdS structures (thick lines), reaching an absorbance value of 2.45 for



**Fig. 3.** Optical absorption spectra of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sensitized solar cells varying the number of CdS immersions by SILAR. Thick (—) and thin (---) solid lines indicate the absorbance of the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/CdS structures with and without  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  absorber, respectively. Digital photographs show the physical change of the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> structures after each process of modification with CdS and  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  absorbers.

CdS-30. The absorption edge of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  begins above of 800nm and slightly shifts to longer wavelengths with an increase in the CdS content. This indicates that CdS helps to improve the adherence of the absorber producing a thicker film, which results in a better absorption with a slightly reduction of the band gap.

Fig. 4a shows the scheme of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sensitized solar cells developed in this work, and Fig. 4b, the effect of the CdS content on the  $J$ - $V$  curves of the cells. All the devices were measured with an active area of 0.3 cm<sup>2</sup> by using a metal mask. The cell that was fabricated without CdS sensitizer (CdS-0), FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/C-Ag, shows a very low performance having an open circuit voltage  $V_{oc}$  of 153 mV, a short circuit current density  $J_{sc}$  of 0.77 mA/cm<sup>2</sup>, and a power conversion of 0.04%. A significant improvement both in  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  is observed when the CdS sensitizer is introduced between the mesoporous TiO<sub>2</sub> and the ternary semiconductor. For the solar cell sensitized with 5 cycles of CdS deposition (CdS-5), the  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  increases to 174 mV and 3.96 mA/cm<sup>2</sup>, respectively. A further increase of the CdS content continues improving the photovoltaic parameters of the cells, as showed in Fig. 4b and Table 1, obtaining the best result for the cell with 30 cycles of CdS (CdS-30): a  $V_{oc}$  of 434 mV, a  $J_{sc}$  of 9.73 mA/cm<sup>2</sup> and  $\eta$  of 1.69%. It is also observed a reduction of the series resistance  $R_s$  with the CdS content, from 322 (CdS-0) to 120 Ω cm<sup>2</sup> (CdS-30), which helps to reduce the current losses in the cells. These solar cells were stable under direct solar radiation during a period of evaluation of one month.

In order to analyze the contributions of photo-current of each sensitizer in the solar cells the EQE measurement was evaluated. The dashed-black line in Fig. 5a corresponds to the EQE spectra of the cell sample without CdS (CdS-0), FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/C-Ag. It has a narrow interval of photo-generation from 300 to 600 nm with a maximum EQE intensity of 7.8% at 370 nm. Performing a sensitizing with CdS using 5 cycles of SILAR (CdS-5), the interval of photo-generation extends from 300 to 900 nm with a maximum EQE peak of 16.2% at 500 nm, in accordance with the  $J_{sc}$  measured in the cells. Increasing even more the CdS deposition until 30 cycles of SILAR (CdS-30), the EQE intensity reaches a maximum value of 44.9% at 540 nm. Furthermore, it is observed a second peak with lower intensity (~35%) in the interval of 300–470 nm. This peak is attributed to the photo-generated current produced in the CdS, while that current produced above of 470 nm is attributed to the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  absorber. The band gap associated to the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  absorber was evaluated from the EQE spectra near the onset region, and employing the Gartner's treatment [26] which related the EQE with the  $E_g$  according to the following expression:

$$-h\nu \ln(1 - \text{EQE})^{2/3} = h\nu - E_g$$

where the 2/3 power factor is due to the fact that the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  exhibited direct forbidden transition, as reported in [22]. Fig. 5b shows  $[-h\nu \ln(1 - \text{EQE})]^{2/3}$  against photon energy for the EQE data corresponding to the solar cell, FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/CdS-30/  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /C-Ag, using 30 cycles of CdS. The  $E_g$  of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  absorber was evaluated by extrapolating the linear part of the edge curve obtaining a value of 1.33 eV. This value remained the same independently if the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  was deposited on the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> structure with or without CdS.

The improvement of the CdS on the photovoltaic characteristics of the  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  sensitized solar cells can be explained in terms of the following: when  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  is deposited directly on the mp-TiO<sub>2</sub> surface, part of the material at the surface can be photodegraded resulting in the formation of a very thin layer of undesired  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , which decreases the cell characteristics due to its high electrical resistance and band gap (4 eV) [27]. At the same time, the basic aqueous solution of the chemical bath at 80 °C,

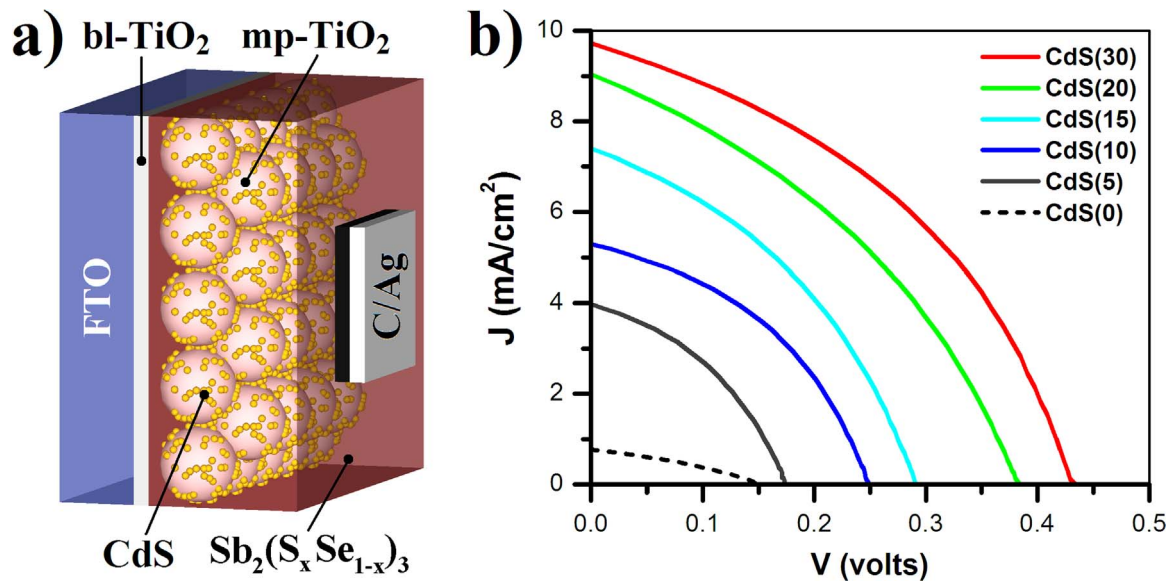


Fig. 4. a) Representative scheme and b) photovoltaic characteristics of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells at 1000 W/m<sup>2</sup> varying the deposition cycles of CdS by SILAR.

**Table 1**  
Photovoltaic parameters of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells under AM1.5 G illumination.

| Device   | V <sub>oc</sub> (mV) | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF          | R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> ) | η (%)       |
|--|----------------------|---------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
| CdS(0)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub>  | 153                  | 0.77                                  | 0.32        | 322                                 | 0.04        |
| CdS(5)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub>  | 174                  | 3.96                                  | 0.39        | 230                                 | 0.27        |
| CdS(10)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> | 249                  | 5.30                                  | 0.41        | 164                                 | 0.54        |
| CdS(15)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> | 291                  | 7.39                                  | 0.38        | 109                                 | 0.82        |
| CdS(20)/Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> | 384                  | 9.03                                  | 0.37        | 96                                  | 1.28        |
| <b>CdS(30)/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub></b> | <b>434</b>           | <b>9.73</b>                           | <b>0.40</b> | <b>120</b>                          | <b>1.69</b> |

used to deposit the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitizer, could produce a detriment of the mp-TiO<sub>2</sub> structure, impeding the necessary nucleation step for a good deposition of the material. The CdS interlayer acts as both a stable sensitizer against photodegradation and a nucleation layer for the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> deposition. Moreover, the presence of the CdS in the solar cells does not affect the optical properties of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> absorber since its optical E<sub>g</sub> remains the same with or without CdS. To further improvement of the conversion efficiency of these solar cells, it is necessary to reduce the size of the CdS nanoparticles or increase the pore size of the mesoporous TiO<sub>2</sub> layer in order to increase the surface area covered with CdS. Also, an optimization during the annealing of the cells in nitrogen atmosphere should be to promote the coalescence of the grains in the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> material and reduce the number of grain boundaries inside the material that could act as recombination centers for the photo-carriers. All this would produce an increase of both the current density and fill factor in the cells and consequently a higher power conversion efficiency.

#### 4. Conclusions

In this work it was presented the fabrication of Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells using solution deposition methods. The Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> absorber was deposited by chemical bath deposition which resulted in a polycrystalline thin film rich in selenium, Sb<sub>2</sub>(S<sub>0.39</sub>Se<sub>0.61</sub>)<sub>3</sub>, constituted by grains of 100–200 nm. The

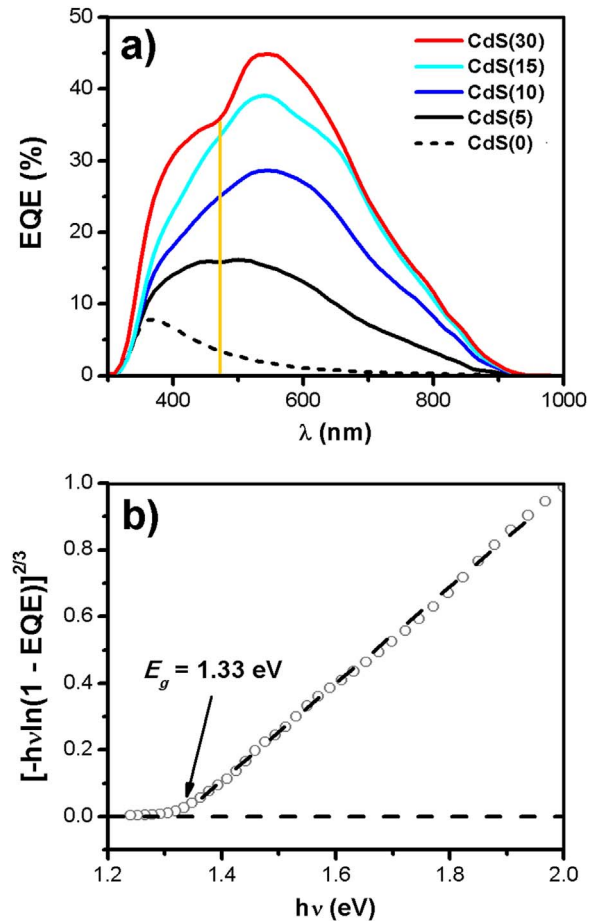


Fig. 5. a) EQE measurements of the Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells varying the number of CdS deposition cycles by SILAR. The yellow line indicates the limit of two absorption/generation regions associated to the CdS and Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> materials. b) Plot of [-hνln(1 - EQE)]<sup>2/3</sup> vs. photon energy for the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C-Ag cell sensitized with 30 cycles of CdS. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  films showed a high optical absorption in the visible range with a band gap of 1.33 eV. The evaluation of this film directly in the FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>/C-Ag resulted in very low values of  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$ . This low performance was attributed to the formation of a very thin film of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as well a detriment of the mp-TiO<sub>2</sub> layer which affect the nucleation of the antimony sulfide-selenide material. The introduction of a thin film of CdS nanoparticles by SILAR on the surface of the mp-TiO<sub>2</sub> increased  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  of the solar cells reaching a maximum efficiency of 1.69% with 30 cycles of CdS. The chemical stability of CdS/Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> sensitized solar cells were very good; they maintained stable under direct solar radiation during one month.

## Acknowledgments

We acknowledge the technical support provided by Jose Campos and Rogelio Morán Elvira in the electrical and SEM characterization of the solar cells, María Luisa Ramon García for the XRD measurements, and Oscar Gomez-Daza for the general assistance in the laboratory. A.H.G. and J.G.C. thank CONACYT-Mexico for the graduate student scholarship. A.H.G. also thanks Dr. Meng Tao from Arizona State University-Laboratory for Terawatt Photovoltaics for his valuable support. J.E.G. acknowledges the support given by CONACYT-Mexico through the Mexican Program of Cátedras.

## References

- [1] G.W. Crabtree, N.S. Lewis, *Phys. Today* 60 (2007) 37–42.
- [2] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, Basile F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* 6 (2014) 242–247.
- [3] T. Fukumoto, T. Moehl, Y. Niwa, Md.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, L. Etgar, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 29–33.
- [4] Y.C. Choi, T.N. Mandal, W.S. Yang, Y.H. Lee, S.H. Im, J.H. Noh, S.I. Seok, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1329–1333.
- [5] Y.C. Choi, S.I. Seok, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 2892–2898.
- [6] G. Hodes, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17778–17787.
- [7] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3183–3188.
- [8] O. Savadogo, *Thin-film semiconductors deposited in nanometric scales by electrochemical and wet chemical methods for photovoltaic solar cell applications*, in: R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 12, Wiley-VCH, Verlag, 2010, pp. 277–350.
- [9] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 908–918.
- [10] H. Choi, C. Nahm, J. Kim, C. Kim, S. Kang, T. Hwang, B. Park, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) S2.
- [11] M. Kouhnavard, S. Ikeda, N.A. Ludin, N.B. Ahmad Khairudin, B.V. Ghaffari, M. A. Mat-Teridi, M.A. Ibrahim, S. Sepeai, K. Sopian, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 37 (2014) 397–407.
- [12] J. Duan, H. Zhang, Q. Tang, B. He, L. Yu, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 17497–17510.
- [13] P.P. Boix, Y.H. Lee, F. Fabregat-Santiago, S.H. Im, I. Mora-Sero, J. Bisquert, S. Seok II, *ACS Nano* 6 (2012) 873–880.
- [14] Y.C. Choi, D.U. Lee, J.H. Noh, E.K. Kim, S.I. Seok, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 3587–3592.
- [15] F. Aousgi, W. Dimassi, B. Bessais, M. Kanzari, *Appl. Surf. Sci.* 350 (2015) 19–24.
- [16] A. Darga, D. Mencaraglia, C. Longeaud, T.J. Savenije, B. O'regan, S. Bourdais, T. Muto, B. Delatouche, G. Dennler, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 20525–20530.
- [17] J.A. Christians, D.T. Leighton Jr., P.V. Kamat, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1148–1158.
- [18] C.P. Liu, H.E. Wang, T.W. Ng, Z.H. Chen, W.F. Zhang, C. Yan, Y.B. Tang, I. Bello, L. Martinu, W.J. Zhang, S.K. Jha, *Phys. Status Solidi B* 249 (2012) 627–633.
- [19] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *MRS Proc.* 1012 (2007) Y12–Y23.
- [20] M. Calixto-Rodriguez, H. Moreno García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2013) Q69–Q73.
- [21] Y.C. Choi, Y.H. Lee, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, W.S. Yang, S.I. Seok, *Adv. Energy Mater.* 1301680 (2014) 1–5.
- [22] D. Pérez-Martínez, J.D. Gonzaga-Sánchez, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, J. Escorcia-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Phys. Status Solidi RRL* 10 (2016) 388–396.
- [23] P. Docampo, F.C. Hanusch, S.D. Stranks, M. Döblinger, J.M. Feckl, M. Ehrensperber, N.K. Minar, M.B. Johnston, H.J. Snaith, T. Bein, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400355.
- [24] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* 3 (2003) 555–560.
- [25] Y. Wang, N. Peng, H. Li, X. Bai, *J. Nanomater.* 858693 (2012) 1–5.
- [26] W. Septina, S. Ikeda, M.A. Khan, T. Hirai, T. Harada, M. Matsumura, L.M. Peter, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 4882–4888.
- [27] C. Wood, B.V. Pelt, S. Goldsmith, R.L. Boxman, *Phys Status Solidi B* 54 (1972) 701–706.

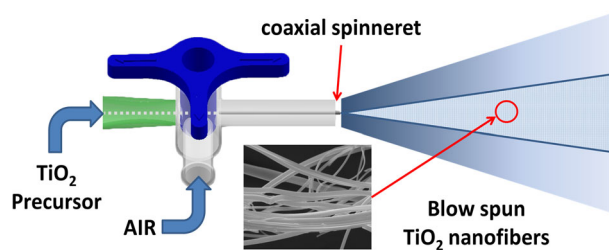
# Mesoporous titania nanofibers by solution blow spinning

Manuel Gonzalez-Abrego<sup>1</sup> · Araceli Hernandez-Granados<sup>2</sup> ·  
Cynthia Guerrero-Bermea<sup>1</sup> · Azael Martinez de la Cruz<sup>1</sup> ·  
Domingo Garcia-Gutierrez<sup>1</sup> · Selene Sepulveda-Guzman<sup>1</sup> · Rodolfo Cruz-Silva<sup>3</sup>

Received: 7 April 2016 / Accepted: 14 September 2016  
© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** Fast and large-scale production of mesoporous titania nanofibers was achieved by solution blow spinning. The blow spinning setup provides a method to prepare titania nanofibers in a safe and scalable way without using a high-voltage electric field. Titania microstructure and porosity can be modified by adding a suitable template, such as pluronic polymers. The blow spun titania nanofibers had a good performance on the photocatalytic degradation of tetracycline and could be easily removed from the tetracycline aqueous solution due to their large aspect ratio. Solution blow spinning method has a great potential for the large-scale production of titania nanofibers with good photocatalytic properties.

## Graphical Abstract



**Keywords** Sol-gel · Ceramic nanofibers · Photocatalyst · Tetracycline · Pluronic polymers

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s10971-016-4210-1) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Rodolfo Cruz-Silva  
rcruzsilva@shinshu-u.ac.jp

- <sup>1</sup> FIME-CIIDIT, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León C.P. 66451, Mexico
- <sup>2</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos C.P. 62209, Mexico
- <sup>3</sup> Research Center for Exotic Nanocarbons Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

## 1 Introduction

Titania nanofibers have attracted great attention for their applications in several fields, such as dye sensitized solar cells [1], photocatalytic materials [2, 3], catalyst support [4], among others. Polymer nanofibers [5] and peptides [6] have been used as templates to prepare hollow titania nanofibers. Soon, solid [7] and hollow [8] electrospun titania nanofibers were prepared by Li and Xia using a sol-gel polymeric precursor containing a hydrolyzed titanium alcoxide. This technique was suitable to prepare these nanofibers in an easy way with well-controlled morphology and chemical composition [9, 10]. Nevertheless, electrospinning has some limitations, such as low output, although several advances have been done in this regard, in order to increase the production of nanofibers [11]. Moreover, the use of a high voltage electrical field might be a concern due to the potential combination of sparks and flammable solvents. Force [12] and centrifugal spinning [13, 14] are two



promising dry-spinning techniques for scalable and safe production of titania ( $\text{TiO}_2$ ) microfibers with diameters ranging from 5 to 20  $\mu\text{m}$ . On the other hand, solution blow spinning is an alternative method for the production of nanofibers. In this process, instead of an electric field, a polymer solution can be elongated by the force of a high-speed gas stream [15]. The elongated fiber becomes solid as the solvent evaporates during the spinning process. Solution blowing has been used to prepare several inorganic nanofibers, such as zirconia [16] and alumina [17] and even though there are plenty of reports of titania nanofibers made by electrospinning [7, 8, 18], only recently the solution blow spinning of titania nanofibers [19, 20] or titania-polymer composites have been reported [21, 22]. However, previously reported pure titania fibers by blow spinning has resulted in fibers with diameter ranging from

few hundred nanometers to several microns, often hollow or corrugated [19]. Here we report the scalable production of mesoporous titania nanofibers with good control on the morphology, and its application for the photocatalytic degradation of tetracycline aqueous solution as typical polluted water.

## 2 Experimental part

### 2.1 Materials

Titanium(IV) isopropoxide (97%), Polyvinylpyrrolidone (PVP,  $M_w \approx 1,300,000$ ). Pluronic P123 (P123,  $M_n \approx 5,800$ ) and Pluronic F127 (F127,  $M_n \approx 12,600$ ) were

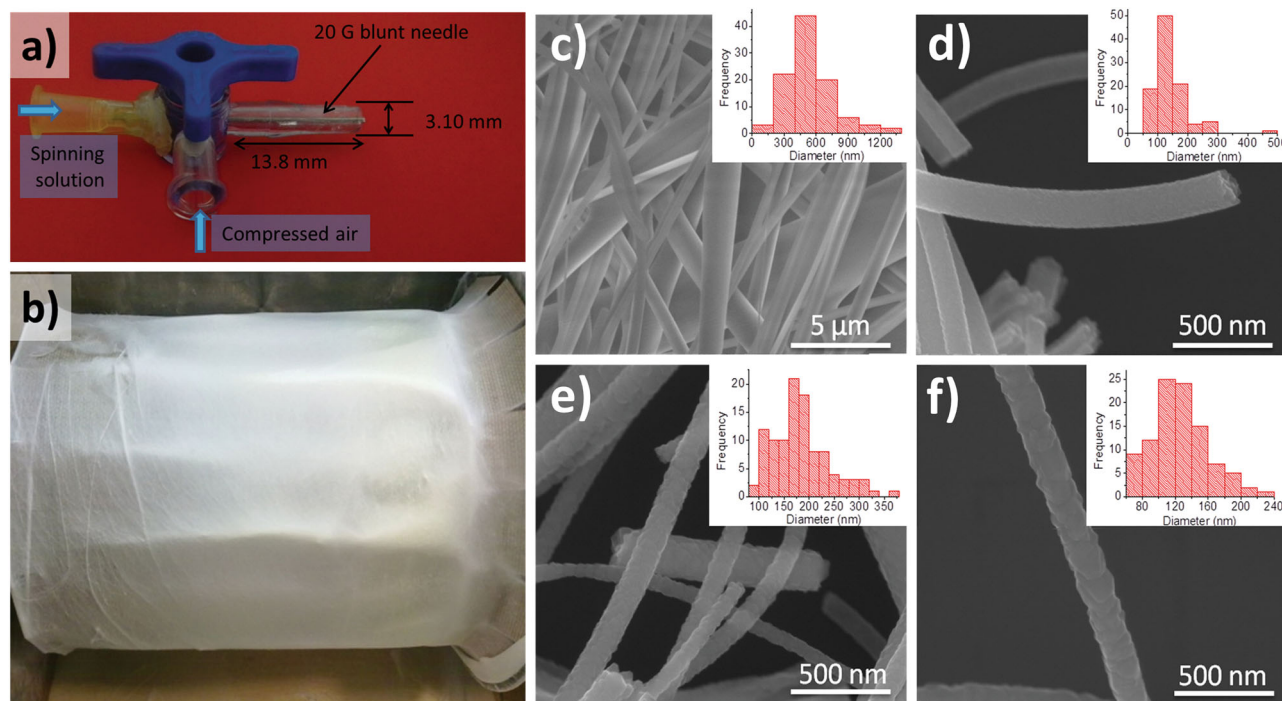
**Table 1** Spinning conditions for different precursor solutions

| Nanofiber sample              | Composition (mass ratios) <sup>a</sup> | Blow speed (m/s) <sup>b</sup> | Feed rate (mL/h) | Target distance (cm) |
|-------------------------------|--|-------------------------------|------------------|----------------------|
| Electrospun $\text{TiO}_2$    | 1/0/18/7/0/3.3                         | None*                         | 0.1              | 10                   |
| $\text{TiO}_2$ nanofibers     | 1/0/10/4/0/1.9                         | 231                           | 8.7              | 12                   |
| P123-templated $\text{TiO}_2$ | 1/0.24/10/4.0/0.6/1.9                  | 231                           | 3.75             | 8                    |
| F127-templated $\text{TiO}_2$ | 1/0.80/10/4.0/0.0/1.9                  | 305                           | 5.25             | 10                   |

\*15 kV electric potential was applied

<sup>a</sup> PVP/Pluronic/etanol/acetic acid/water/titanium isopropoxide

<sup>b</sup> Calculated at the spinneret tip

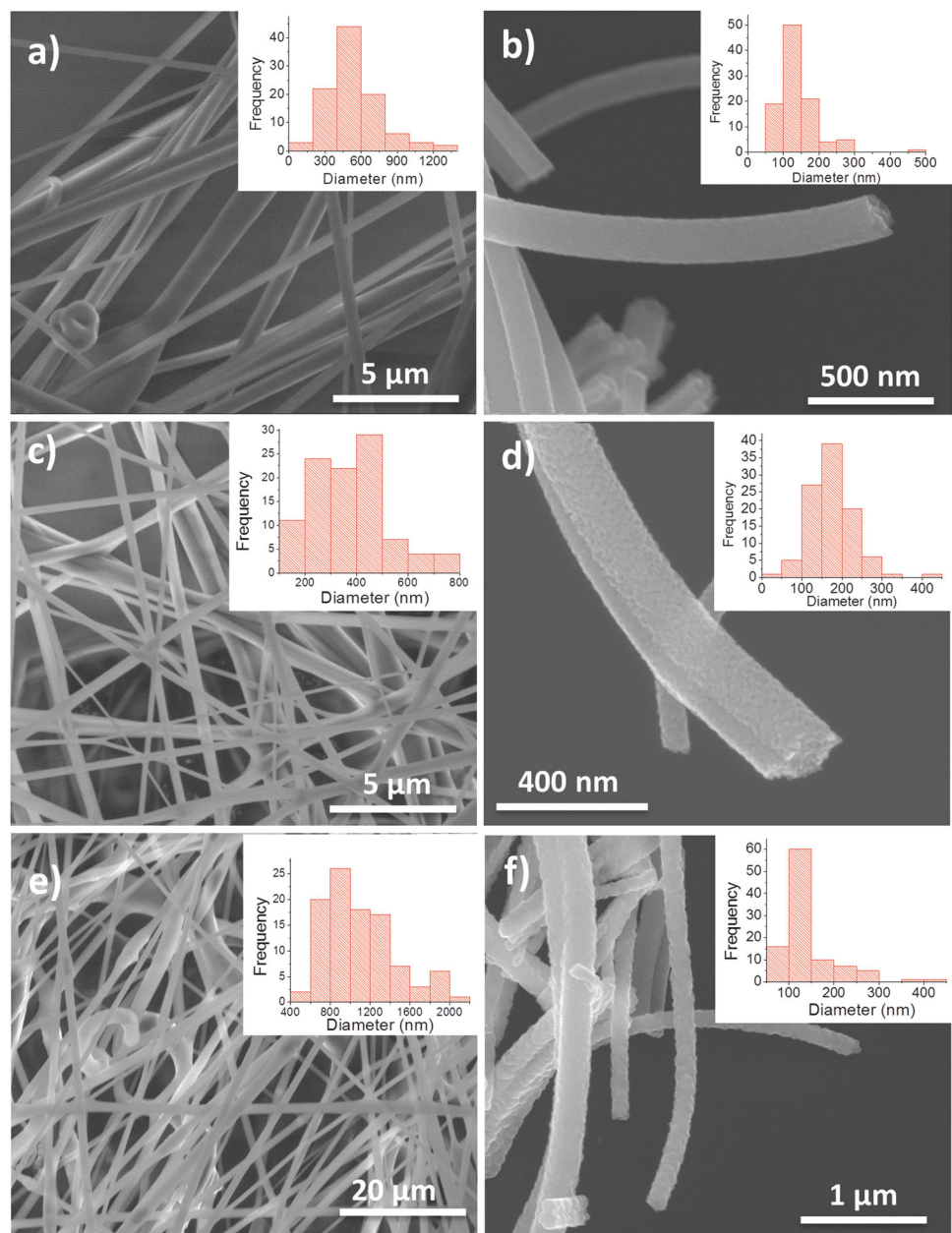


**Fig. 1** (a) Coaxial spinneret, (b) Rotary drum collector coated with a non-woven mat of solution blow spun PVP-titania hybrid fibers. (c) SEM images as-prepared PVP- $\text{TiO}_2$  blow spun nanofibers, and after

calcination at (d) 500 °C, (e) 600 °C, and (f) 700 °C. The inset shows the histograms with the diameter distribution of the corresponding sample



**Fig. 2** SEM images of the as obtained polymer precursor/titania hybrid fibers (*left*) and the resulting TiO<sub>2</sub> nanofibers after decomposition of the polymer by heat treatment at 500 °C (*right*). TiO<sub>2</sub> nanofibers: (a) as obtained and (b) after calcination; P123-templated TiO<sub>2</sub> nanofibers: (c) as obtained and (d) after calcination; F127-templated TiO<sub>2</sub> nanofibers: (e) as obtained and (f) after calcination. The inset shows the histograms with the diameter distribution of the corresponding sample



purchased from Aldrich. Acetic acid (99.94 %) and ethanol (EtOH, 99.95 %) were acquired from CTR Scientific.

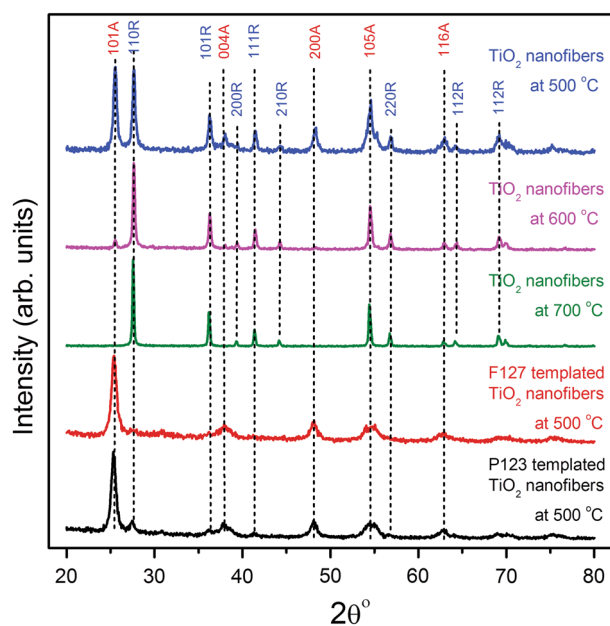
## 2.2 PVP-titania nanofiber blow spinning preparation

The TiO<sub>2</sub> precursor was prepared similarly to titanium alcoxide solutions previously used for electrospinning [7, 18]. Typically, 1.5 g of titanium isopropoxide were added to 6 mL of a 1:1 solution of acetic acid and ethanol and stirred for 10 min. The mixture was added to 7.5 mL of a PVP solution (14.3 wt %). To increase the porosity, 11 wt % of P123 or F127 were added in selected runs (See Table 1 and Supplementary information in Table S-1). The solution was

fed through the core of a coaxial spinneret (Fig. 1a), while air was blown on the outer gap and the flow directed towards a rotating drum collector (450 rpm,  $r = 4.6$  cm and linear velocity of 2.17 m/s). The as-obtained TiO<sub>2</sub>/polymer nanofibers were calcinated at different temperatures to remove the polymer. The thermal treatments are shown in detail in Supplementary Fig. S1.

## 2.3 Characterization

UV-Vis diffuse reflectance spectra were recorded on a UV-Vis-NIR Cary 5000 from Agilent Technologies, USA. X-ray diffraction patterns were acquired in a

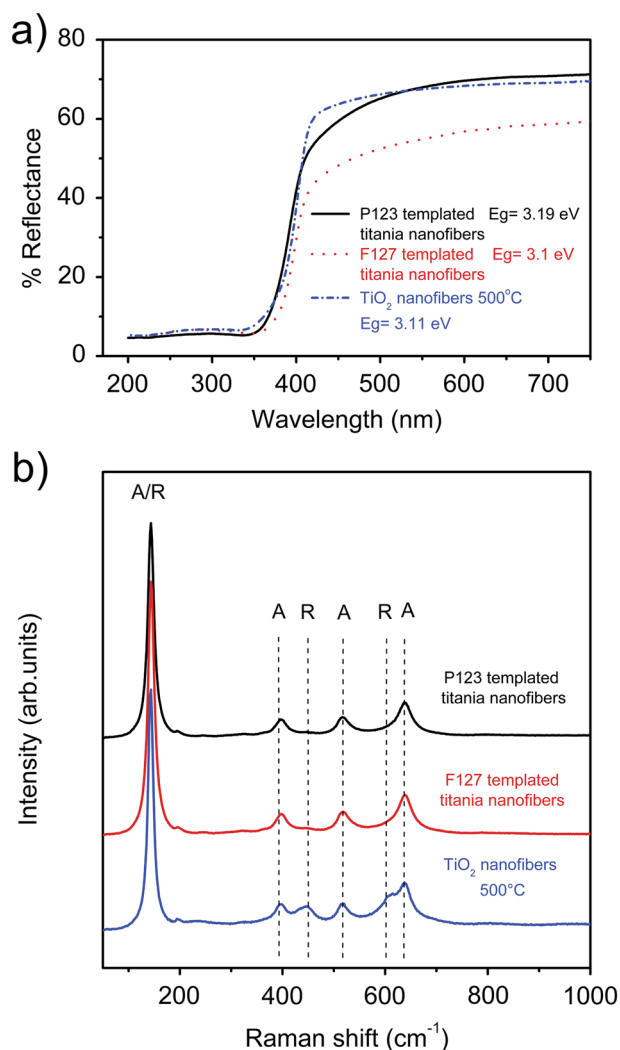


**Fig. 3** XRD patterns of the titania nanofibers after heat-treatment at different temperatures. Peaks are indexed to anatase (A) or rutile (R) phases

Bruker D8 Advance diffractometer, with Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained in a FEI Nova NanoSEM equipment and TEM images were acquired in a FEI Titan G8 30-800 under 300 kV of acceleration voltage. Surface area was calculated by  $N_2$  physisorption in a Bel-Japan Minisorp II surface area and pore size analyzer using the Brunauer-Emmett-Teller protocol. Raman spectra were acquired in an *invia* Raman Renishaw microscope equipment using a 533 nm laser line. XPS spectra were acquired in an Axis Kratos Ultra, using the  $AlK\alpha$  x-ray line, while the pass energy of the analyzer was set at 160 and 20 eV, for the wide-scan and narrow scan, respectively. Photocatalytic activity of  $TiO_2$  nanofibers was determined by photo-degradation of tetracycline (TC) in aqueous solution under UV irradiation ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , intensity =  $1.28 \text{ mW/cm}^2$ ), air atmosphere, and mechanical stirring. A control sample without photocatalyst and a comparison run using commercial  $TiO_2$  nanopowder sample (*Degussa P25*) were performed under similar conditions. Concentration of TC was determined at  $\lambda_{\text{max}} = 357 \text{ nm}$  by UV-Vis spectroscopy.

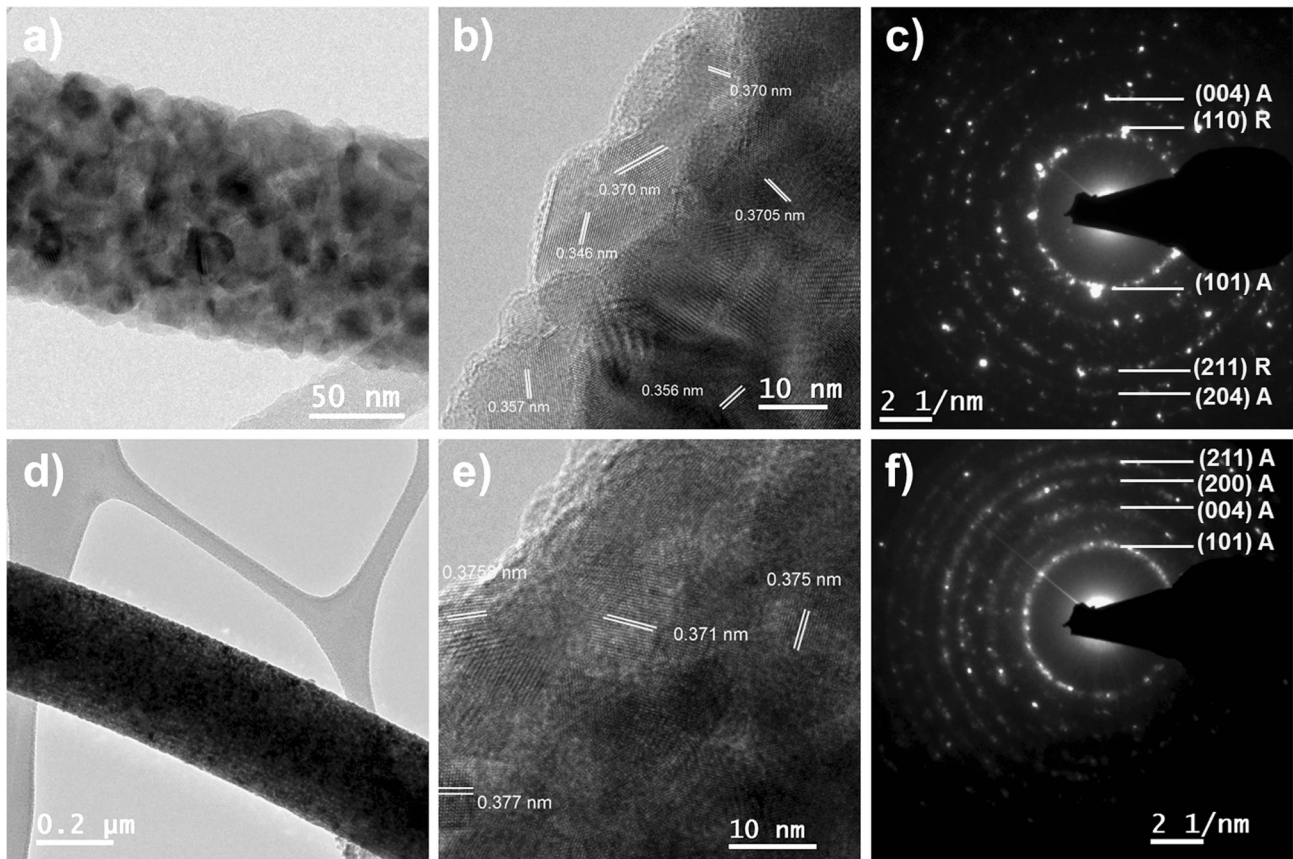
### 3 Results and discussion

Hybrid PVP- $TiO_2$  nanofibers were obtained by solution blow spinning as a white soft mat attached to the collector (Fig. 1b). In the case of the electrospun nanofibers, the conditions were not optimized and the feed rate was kept



**Fig. 4** (a) Diffuse reflectance UV-visible spectra of the titania nanofibers calcined at 500 °C. (b) Raman spectra of the titania nanofibers calcined at 500 °C

relatively low to obtain high quality nanofibers, however in the literature feed rates between 0.1 and 1.0 mL/h are typical for electrospinning of titania fibers [7] although recently up to 10 mL/h have been reported [18]. The SEM images of the processed blow spun PVP- $TiO_2$  precursor solution is shown in Fig. 1c. The fibers had an average diameter of 551 nm, narrow diameter distribution (see Supplementary information in Table S-I) and smooth surface. When the pluronic templates P123 and F127 were added, the conditions were slightly adjusted due to changes in the spinnability of the solution. After blow spinning, the nanofibers were calcined and pure  $TiO_2$  nanofibers were obtained. Fig. 1(d, e, and f) shows the SEM images of the resulting  $TiO_2$  nanofibers after heat-treatment at 500, 600, and 700 °C, respectively. The average diameter of the fibers decreased from 551 nm to 139, 122, and 125 nm,



**Fig. 5** TEM and selected area electron diffraction patterns of the blow spun TiO<sub>2</sub> nanofibers after heat treatment at 500 °C. TEM images at (a) low resolution and (b) high resolution and (c) SAED patterns of

TiO<sub>2</sub> nanofibers; TEM images at (d) low resolution and (e) high resolution and (f) SAED patterns of F127-templated TiO<sub>2</sub> nanofibers

respectively, due to the polymer decomposition and titania densification after thermal annealing. In addition, when the pluronic templates P123 and F127 were added the surface roughness increased due to the development of porosity and TiO<sub>2</sub> phase transformation, and the fiber shape was kept for all samples. SEM images of the P123 and F127-templated TiO<sub>2</sub> fibers can be seen in Fig. 2.

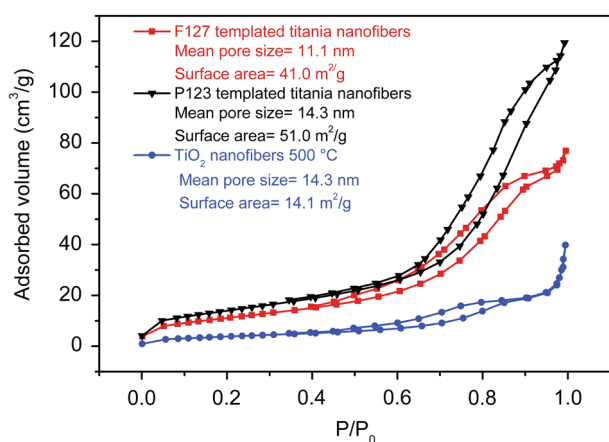
Solution blow spinning allows the preparation of titania nanofibers with the same rate and morphological features as those obtained through electrospinning, but using a simpler equipment and safer operation conditions. The X-ray diffractograms in Fig. 3 show that the TiO<sub>2</sub> nanofibers prepared with PVP (top curve) and heat treated at 500 °C, consist of a mixture of anatase and rutile phases that transforms into pure rutile nanofibers at 600 °C, a temperature 200 °C lower than previously reported [23]. Interestingly, the pluronic polymers inhibited the rutile phase formation resulting in almost pure anatase nanofibers, with only a small quantity of rutile. This effect is in agreement with previous reports where the positive influence of P123 on anatase formation was found [24]. Since it has been reported that coexistence of both phases in titania nanofibers

is beneficial for photocatalysis and higher temperature treatments might result in pore reduction and disappearance of crystal defects which improve the photocatalytic performance, we focused on the samples prepared at 500 °C.

Additional physicochemical characterization is shown on Fig. 4. Band gap values of titania nanofibers, calculated from UV-Vis diffuse reflectance spectra (Fig. 4a) following the method suggested by Lopez and Gomez [25] (Supplementary Fig. S2b), are typical for TiO<sub>2</sub> samples obtained through hydrolysis and calcination.[26] Raman spectra (Fig. 4b) is in agreement with X-ray powder diffraction (XRD) patterns, and shows the signals for Rutile in the titania nanofibers synthesized in absence of pluronic polymers. Wide-scan X-ray photoelectron spectra (Supplementary Fig. S3a) show titanium and oxygen as expected, with a minor contribution of C 1s from adventitious carbon. The high resolution Ti 2p signals (Supplementary Fig. S3b) show the same electronic environment for the samples prepared with and without the pluronic polymers.

Figure 5 shows the High-resolution transmission electron micrographs and corresponding selected area electron diffraction patterns of the TiO<sub>2</sub> nanofibers. The TiO<sub>2</sub> nanofiber



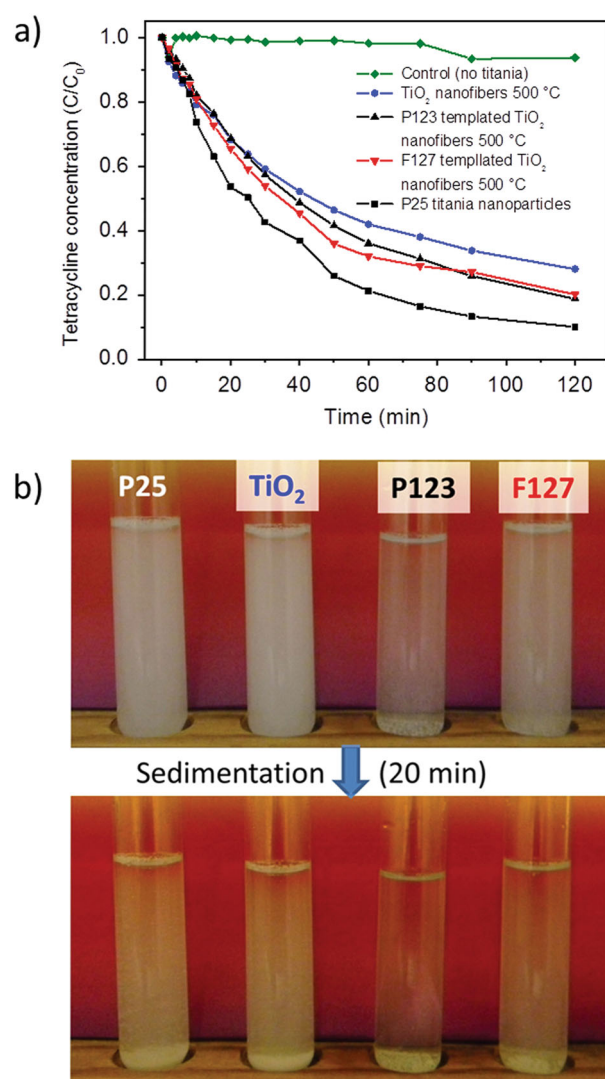


**Fig. 6** Nitrogen adsorption isotherms of the titania nanofibers. The PVP-templated nanofibers are shown in blue whereas the nanofibers prepared using the pluronic F127 and P123 polymers as templates are shown in red and black, respectively. Fibers were heat treated at 500 °C. Isotherms were adjusted to the Barret-Joyner-Halenda (BJH) model and pore size, surface area, and sample names are shown in the inset

sample (Figs. 5a, b) shows a larger crystal size (22.11 nm) than the samples prepared with the F127 pluronic polymer (14.34 nm) (Figs. 5d, e). A similar trend was observed for the crystallite size of samples prepared with the P123 Pluronic polymer (16.58 nm). Crystallite sizes were also in agreement with measurements done using the Scherrer's equation from XRD data, with the same trend of smaller crystallite size for template-based polymers being observed (Supplementary Table S-II). The SAED pattern of the sample prepared without pluronic polymer shows the characteristic (110) and (101) spacing due to both rutile and anatase phases (Fig. 5c), whereas the F127-templated fiber resulted in anatase only (Fig. 5f), in agreement with the XRD. Fig. 6 shows the nitrogen adsorption isotherms of the TiO<sub>2</sub> nanofiber samples that correspond to type IV isotherms characteristic of mesoporous materials. Addition of a pore promoting agent (P123 and F127) in both cases resulted in an increase of surface area. Furthermore, the mesoporous structure was also revealed by the pore size distribution (Supplementary Fig. S4), where an increase in the population of larger diameter pores can be noted for the templated titania nanofibers.

### 3.1 Photocatalytic performance

Finally, the kinetics of TC degradation by the blow spun titania nanofibers was studied. Fig. 7a shows that P123-templated and F127-templated titania nanofibers achieved similar TC degradation (ca. 80 %), which was slightly better than the bare TiO<sub>2</sub> nanofibers, most likely due to a combination of morphological features, including an increase in



**Fig. 7** (a) Kinetic curves of the photocatalytic degradation of tetracycline by the blow spun titania nanofibers calcined at 500 °C, (b) Images of the titania nanoparticle suspension (P25) compared to the nanofibers suspensions after the photocatalytic experiment and 20 min of sedimentation

surface area (three-fold increase), reduced crystallite size (25–30 % reduction) and resulting mesoporous structure, as it has also been shown for nanoparticles [27]. However, the blow spun TiO<sub>2</sub> nanofibers had a slightly lower degradation performance compared to the commercial TiO<sub>2</sub> nanopowder that reached 90 %. Nevertheless, the blow spun nanofibers were easier to remove by sedimentation (Fig. 7b) compared to the TiO<sub>2</sub> nanopowder. This is most likely due to their high aspect ratio, which favors the volumetric percolation needed to form aggregates that sediment more easily. This feature is a clear advantage over TiO<sub>2</sub> nanoparticles, because it reduces the energy of the separation process needed to reuse the photocatalyst.

## 4 Conclusions

Mesoporous TiO<sub>2</sub> fibers were obtained using the solution blow spinning technique. Pluronic polymers promoted the formation of anatase phase over rutile. After calcination at 500 °C, the TiO<sub>2</sub> nanofibers had a photocatalytic activity towards tetracycline degradation slightly lower than commercial titania but due to their fiber-shape morphology, were significantly easier to recover from the suspension. Solution blow spinning is a relatively simple method to prepare mesoporous TiO<sub>2</sub> nanofibers similar to those obtained by electrospinning.

**Acknowledgments** The authors wish to thank CONACYT-Mexico for its support through CB-239354 project and Mario Hernandez for his 3D model of the spinneret. R. Cruz-Silva thanks the support of the Center of Innovation Program from Japan Science and Technology Agency, JST.

### Compliance with ethical standards

**Conflict of interest** The authors declare that they have no competing interests.

## References

- Zhang W, Zhu R, Ke L, Liu X, Liu B, Ramakrishna S (2010) *Small* 6:2176–2182
- Chuangchote S, Jitputti J, Sagawa T, Yoshikawa S (2009) *ACS Appl Mater Interfaces* 1:1140–1143
- Zheng Z, Liu H, Ye J, Zhao J, Waclawik ER, Zhu H (2010) *J Mol Catal A-Chem* 316:75–82
- Li D, McCann JT, Gratt M, Xia YN (2004) *Chem Phys Lett* 394:387–391
- Caruso RA, Schattka JH, Greiner A (2001) *Adv Mater* 13:1577–1579
- Kim S-W, Han TH, Kim J, Gwon H, Moon H-S, Kang S-W, Kim SO, Kang K (2009) *Acs Nano* 3:1085–1090
- Li D, Xia YN (2003) *Nano Lett* 3:555–560
- Li D, Xia YN (2004) *Nano Lett* 4:933–938
- Yang G, Chang W, Yan W (2014) *J Sol-Gel Sci Technol* 69:473–479
- Qin D, Liang G, Gu A, Yuan L (2013) *J Sol-Gel Sci Technol* 67:451–457
- Luo CJ, Stoyanov SD, Stride E, Pelan E, Edirisinghe M (2012) *Chem Soc Rev* 41:4708–4735
- Vasquez H, Gutierrez H, Lozano K, Leal G (2015) *J Eng Fiber Fabr* 10:129–136
- Bao N, Wei Z, Ma Z, Liu F, Yin GJ (2010) *J Hazar Mater* 174:129–136
- Liu H, Zhou X, Chen Y, Li T, Pei S (2014) *J Sol-Gel Sci Technol* 71:102–108
- Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC (2009) *J Appl Polym Sci* 113:2322–2330
- Cheng B, Tao X, Shi L, Yan G, Zhuang X (2014) *Ceram Int* 40:15013–15018
- Li L, Kang W, Zhuang X, Shi J, Zhao Y, Cheng B (2015) *Mater Lett* 160:533–536
- Chattopadhyay S, Saha J, De G (2014) *J Mater Chem A* 2:19029–19035
- Abdal-hay A, Hamdy AS, Lim JH (2014) *Ceram Int* 40:15403–15409
- Lisboa Costa D, Santos Leite R, Araujo Neves G, Navarro de Lima Santana L, Souto Medeiros E, Rodrigues Menezes R (2016) *Mat Lett* 183:109–113
- Abdal-hay A, Hamdy MAS, Khalil KA (2015) *ACS Appl Mater Interfaces* 7:13329–13341
- Costa RGF, Brichi GS, Ribeiro C, Mattoso LHC (2016) *Polym Bull.* doi:10.1007/s00289-016-1635-1
- Li H, Zhang W, Pan W (2011) *J Am Ceram Soc* 94:3184–3187
- Kartini I, Meredith P, Da Costa JCD, Lu GQ (2004) *J Sol-Gel Sci Technol* 31:185–189
- Lopez R, Gomez R (2012) *J Sol-Gel Sci Technol* 61:1–7
- Zhang QH, Gao L, Guo JK (2000) *Appl Catal B-Environ* 26:207–215
- Jang HD, Kim SK, Kim SJ (2001) *J Nanopart Res* 3:141–147

# Mesoporous titania nanofibers by solution blow spinning.

## Journal of Sol-Gel Science and Technology

M. González-Abrego<sup>1</sup>, A. Hernández-Granados<sup>2</sup>, C. Guerrero-Bermea<sup>1</sup>, A. Martínez de la Cruz<sup>1</sup>, Domingo Garcia-Gutierrez,<sup>1</sup> S. Sepúlveda-Guzmán<sup>1</sup>, R. Cruz-Silva<sup>3\*</sup>

1. FIME-CIIDIT, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451, Mexico.
2. Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.
3. Research Center for Exotic Nanocarbons Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan.

Corresponding author: Rodolfo Cruz-Silva (rcruzsilva@shinshu-u.ac.jp).

### Supplementary information:

**Table S-I.** Additional experimental conditions used for the preparation of the blow spun titania nanofibers.

**Table S-II.** Crystallite size of the blow spun titania nanofiber samples calcined at 500 °C.

**Figure S1.** Heat-treatment profiles for the titania nanofibers prepared at different temperatures.

**Figure S2.** a) Kubelka–Munk absorbance and b) Calculations of bandgap using the plot of  $(KM \cdot hv)^{1/2}$  versus energy for the blow-spun titania nanofibers (blue line), F127-templated blow spun titania nanofibers (red line) and P123-templated blow spun titania nanofibers (black line) samples calcined at 500 °C.

**Figure S3.** X-ray spectroscopic characterization of the titania nanofibers after heat treatment. The PVP-templated nanofibers are shown in blue whereas the nanofibers prepared using the pluronic F127 and P123 polymers as templates are shown in red and black, respectively. a) XPS Wide-scan spectra and b) Narrow-scan Ti 2p core-level spectra of the titania nanofibers.

**Figure S4.** Cumulative pore size distribution of a) blow spun titania nanofibers b) F127-templated blow spun titania nanofibers and c) P123-templated blow spun titania nanofibers samples calcined at 500 °C.

---

\* E-mail: rcruzsilva@shinshu-u.ac.jp; Tel: + 81-(0)26-269-5655

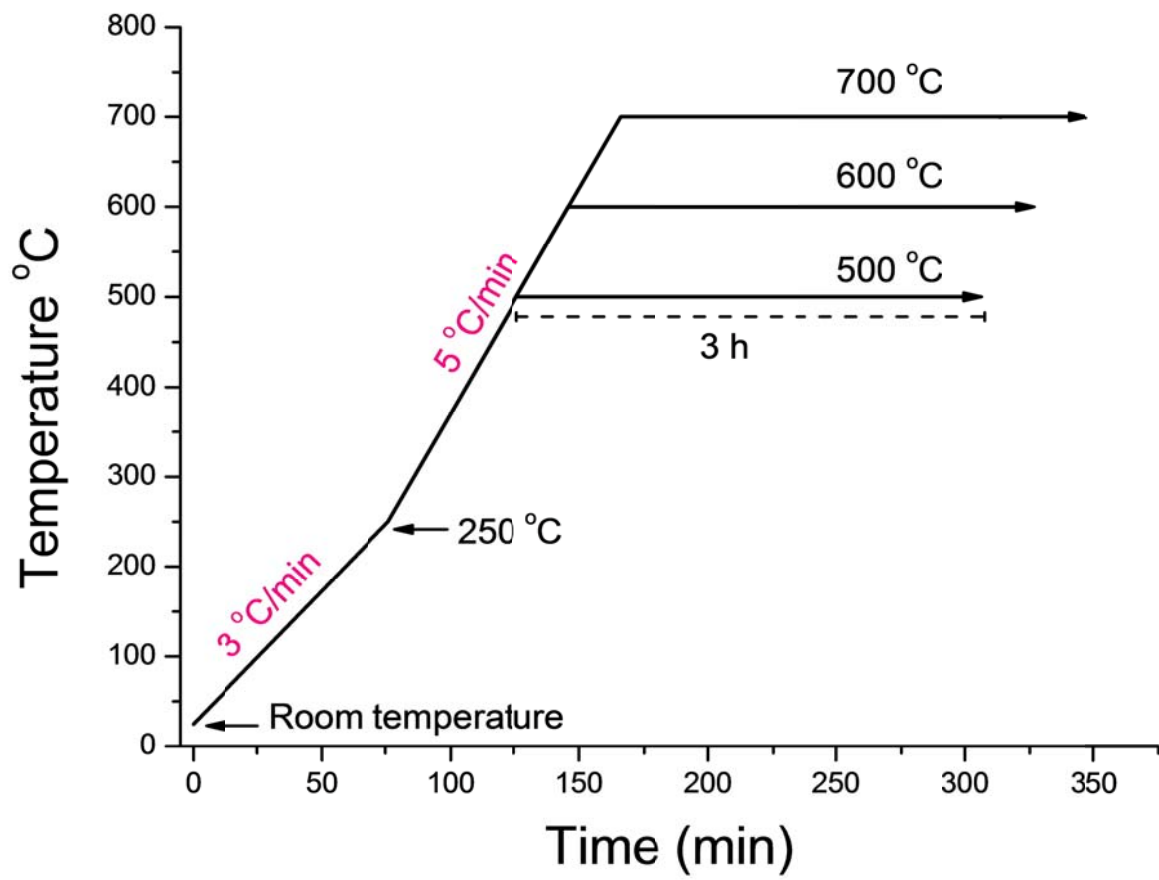
**Table S-I.** Additional experimental conditions used for the preparation of the blow spun titania nanofibers.

| Run | Polymer carrier | Composition(mass ratios)<br>PVP/Pluronic/EtOH/<br>Ac.Ac/H <sub>2</sub> O/iPr-Ti | Heat treatment<br>(°C) | Diameter<br>(nm) | $\sigma$<br>(nm) |
|-----|-----------------|---|------------------------|------------------|------------------|
| 1   | PVP only        | 1/0/10/4/0/1.9  | 500                    | 139              | 57               |
| 2   | PVP only        | 1/0/10/4/0/1.9  | 600                    | 122              | 59               |
| 3   | PVP only        | 1/0/10/4/0/1.9  | 700                    | 125              | 33               |
| 4   | PVP + P123      | 1/0.24/10/4/0.6/1.9   | 500                    | 134              | 50               |
| 5   | PVP + P123      | 1/0.20/10/4/0.5/1.9   | 500                    | 185              | 54               |
| 6   | PVP + P123      | 1/0.16/10/4/0.4/1.9   | 500                    | 176              | 57               |
| 7   | PVP + F127      | 1/0.8/10/4/0/1.9  | 500                    | 273              | 184              |
| 8   | PVP + F127      | 1/0.7/10/4/0/1.9  | 500                    | 315              | 136              |
| 9   | PVP + F127      | 1/0.5/10/4/0/1.9  | 500                    | 139              | 60               |

**Table S-II.** Crystallite size of the blow spun titania nanofiber samples calcined at 500 °C.

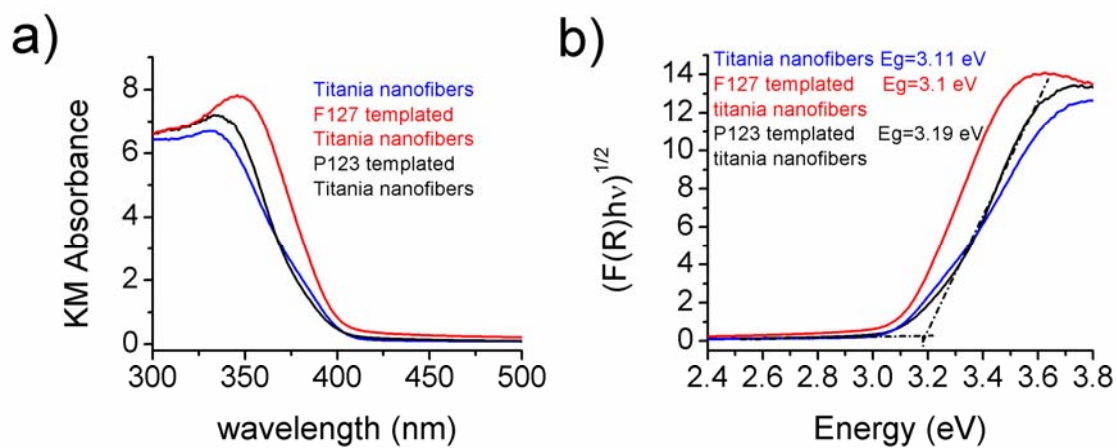
| Sample                                     | Crystallite size<br>TEM (nm) | Crystallite size<br>from XRD <sup>a</sup> (nm) |
|--|------------------------------|--|
| TiO <sub>2</sub> nanofibers                | 22.11                        | 18.26  |
| P123-templated TiO <sub>2</sub> nanofibers | 16.58                        | 13.14  |
| F127-templated TiO <sub>2</sub> nanofibers | 14.34                        | 12.39  |

<sup>a</sup> Calculations done using Scherrer's equation and the (1 0 1) diffraction peak of the anatase phase.

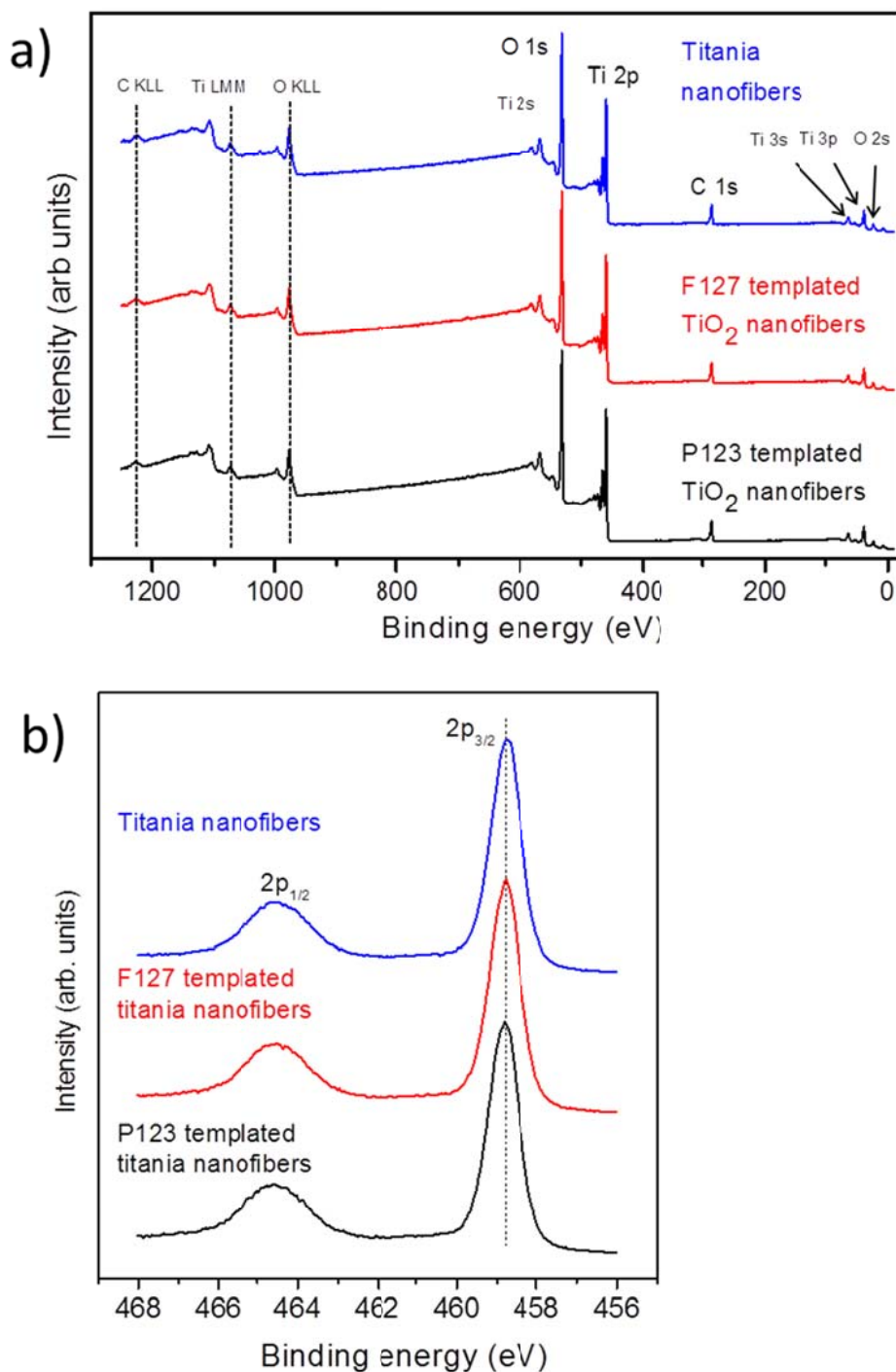


**Figure S1.** Heat-treatment profiles for the titania nanofibers prepared at different temperatures.

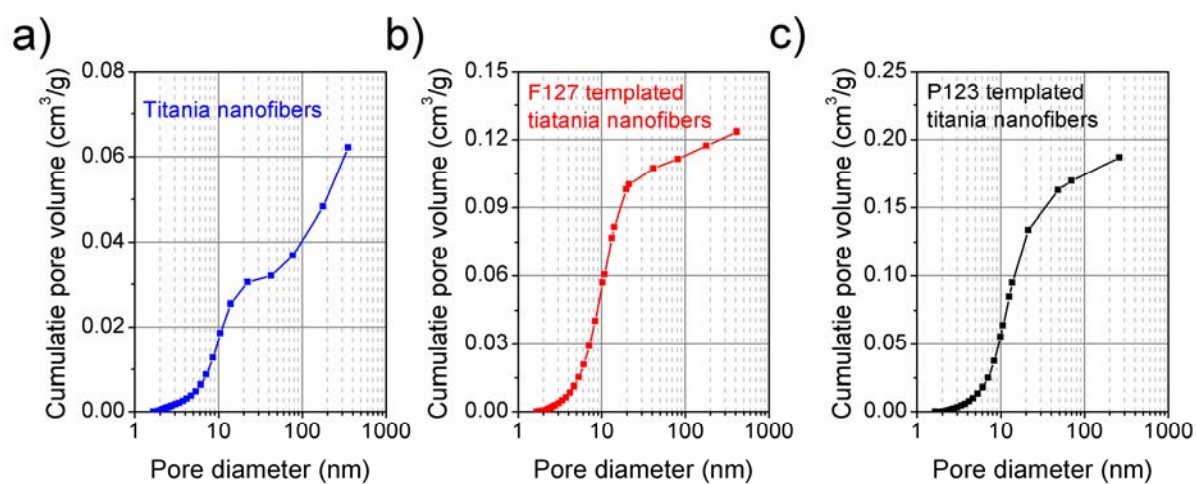




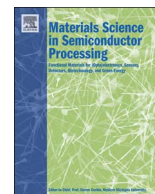
**Figure S2.** a) Kubelka–Munk absorbance and b) Calculations of bandgap using the plot of  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  versus energy for the blow spun titania nanofibers (blue line), F127-templated blow spun titania nanofibers (red line) and P123-templated blow spun titania nanofibers (black line) samples calcined at 500 °C.



**Figure S3.** X-ray spectroscopic characterization of the titania nanofibers after heat treatment. The PVP templated nanofibers are shown in blue whereas the nanofibers prepared using the pluronic F127 and P123 polymers as templates are shown in red and black, respectively. a) XPS Wide-scan spectra and b) Narrow-scan Ti 2p core-level spectra of the titania nanofibers.



**Figure S4.** Cumulative pore size distribution of a) blow spun titania nanofibers b) blow spun F127 templated titania nanofibers and c) blow spun P123 templated titania nanofibers samples calcined at 500 °C.



# Improvement of the morphological and electrical characteristics of Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> compact thin films and their incorporation into hybrid solar cells

José García Cerrillo<sup>a,\*</sup>, Asiel Neftalí Corpus Mendoza<sup>a</sup>, Paola Marcela Moreno Romero<sup>a</sup>, Araceli Hernández Granados<sup>a,b</sup>, Hailin Hu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco S/N, 62580, Temixco, Morelos, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, Mexico

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Compact TiO<sub>2</sub> thin films  
Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>-doping  
Hybrid solar cells

## ABSTRACT

Compact titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) hole-blocking layers are commonly employed in organic-inorganic solar cells, however, their importance in terms of morphology and electrical conductivity is frequently overlooked in this novel type of solar energy converters. In this work, single TiO<sub>2</sub> thin films were prepared by a sol-gel method, observing large pinhole densities and low electrical conductivities. As a means to solve the morphological issue, the deposition of a second TiO<sub>2</sub> film was explored, which effectively reduced the surface irregularities obtained in single oxide films. The limited electrical conductivity of single and double layers was successfully increased by doping with the trivalent cations of aluminum (III) and bismuth (III), observing an increase from  $2.48 \times 10^{-8}$  S/cm for an undoped TiO<sub>2</sub> double layer to  $51.41 \times 10^{-8}$  S/cm for a Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> double layer. The incorporation of these hole blocking layers in hybrid solar cells led to further insights in the important role of trivalent doping cations in the transference and transport of electrons on the surface and in the bulk of the prepared TiO<sub>2</sub> compact films.

## 1. Introduction

Since the first report of the successful incorporation of lead halide organometallic compounds into dye sensitized solar cells [1], several breakthroughs [2–5] have led to the current record in small-scale perovskite solar cell device efficiency of 22.1% [6,7]. Organic-inorganic lead halide perovskites are generally characterized by long carrier lifetimes, large transport lengths, high charge mobilities, high dielectric constants [8] and others, which make them interesting candidate materials for optoelectronic applications ranging from light emitting diodes (LEDs) [9,10], lasers [11,12], and other advanced photonics-based devices [13]. However, issues regarding stability in environmental conditions, lead toxicity and hysteresis in the measurement of device performance are yet to be solved before their introduction in the current market [14].

Much of the success of perovskite solar cells (PSC) has been achieved thanks to the expertise accumulated in organic and dye sensitized solar cells, since many of the components commonly used in PSC are well-known materials already proven in these types of devices,

like titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), spiro-MeOTAD, poly(3-hexylthiophene) (P3HT), and others [15,16]. Titanium dioxide is one of the most employed materials in third-generation solar cells due to its high chemical and optical stability, nontoxicity, low cost, and corrosion resistance [17]. Many of the highest efficiencies reported in dye-sensitized and perovskite solar cells have been achieved by employing TiO<sub>2</sub> in the form of nanostructured, mesoporous electron transporting layers and/or compact hole blocking layers, however, it is known that mesoporous TiO<sub>2</sub> is full of lattice defects that arise during synthesis [18] and compact TiO<sub>2</sub> films may be characterized by pinholes and cracks, particularly in large-area devices [19]. One of the main factors limiting the wide application of TiO<sub>2</sub> is its electrical conductivity, which seems to be the balance between two types of electronic defects: shallow traps, arising from bulk oxygen vacancies, titanium interstitials, and reduced crystal surfaces that enhance the electrical transport, and deep traps, which act as recombination centers [18]. The unstable, reduced chemical species Ti<sup>3+</sup> plays a paramount role in this balance: it can be further oxidized to Ti<sup>4+</sup>, acting as n-type dopant and increasing the conductivity [18], or it can trap free electrons to form the more stable

\* Corresponding author.

E-mail address: [jogac@ier.unam.mx](mailto:jogac@ier.unam.mx) (J. García Cerrillo).

Ti(IV)<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> species [20]. The presence of O<sub>2</sub> during synthesis also plays an important role since its absence leads to the oxygen vacancies that generate the under-coordinated Ti<sup>3+</sup> which may, however, be passivated after synthesis in the presence of O<sub>2</sub> to form the reversible Ti(IV)<sup>+</sup> + O<sub>2</sub><sup>-</sup> complex [20] that avoids the charge-trapping process in the visible range of the electromagnetic spectrum.

A known strategy to overcome the issues regarding electrical conductivity and other properties is doping TiO<sub>2</sub> with foreign elements, either metals, metalloids or non-metals. Roose and coworkers provide a comprehensive list of many doping elements along with the fundamental phenomena involved in the application of doped TiO<sub>2</sub> in dye-sensitized and PSC [18]. Compared with the former type, application of impurified TiO<sub>2</sub> layers in perovskite solar cells is relatively recent, being magnesium [21,22], yttrium [4,23], zirconium [8], niobium [19,24,25], aluminum [20] and neodymium [26] some of the reported doping elements that have been incorporated into the electron transporting layer of this remarkable type of solar cells.

In this work, we demonstrate the improvement of the electrical conductivity of single and double TiO<sub>2</sub> thin films by doping with the trivalent cations Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>, which aim at the substitution of the unstable, electron-trapping Ti<sup>3+</sup> species. When applied into PSC, the doped thin films prove the importance of the presence of recombination-avoiding species, i.e. dopant cations, on the surface of the TiO<sub>2</sub> compact layer, to enhance the charge transfer in the perovskite layer.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Titanium (IV) tetraisopropoxide (TTIP, 97%), aluminum triisopropoxide (≥ 99.99%), bismuth (III) chloride (≥ 98%), polyvinylpyrrolidone (PVP, average M<sub>w</sub> ~ 1,300,00), lead (II) iodide (99%), N,N-dimethylformamide (anhydrous, 99.8%), bis(trifluoromethylsulfonyl)amine lithium salt (LiTFSI, 99.95%, trace metals basis), 4-tert-butylpyridine (96%), chlorobenzene (≥ 99.5%), gold and fluorine-doped tin oxide coated glass (FTO TEC 15, 13 Ω/sq) were purchased from Sigma Aldrich. 2-propanol (ACS grade), hydrochloric acid (36.5–38.0%), and iron (III) chloride hexahydrate (ACS grade) were purchased from Avantor Performance Materials (J. T. Baker).

Methylammonium iodide, methylammonium chloride and spiro-MeOTAD were purchased from Luminescence Technology Corp. (Lumtech). Ethyl alcohol (absolute, ACS grade) and acetic acid (glacial, ACS grade) were purchased from Fermont.

### 2.2. Fabrication of single and double TiO<sub>2</sub> compact layers

#### 2.2.1. Substrate preparation

Bare glass slides (2.5 cm × 2.5 cm) were washed with liquid detergent, distilled water, deionized water and then immersed in acetone and 2-propanol for ultrasonication for 5 min. The removal of remaining organic residues was done through a UV/O<sub>3</sub> treatment for 15 min. In the case of fluorine-doped tin oxide (FTO)-coated glass slides, an etching process was made prior to the process described above by pouring HCl 3.0 M and zinc powder on the desired surface and removing the oxide by continuous friction using a common toothbrush.

#### 2.2.2. TiO<sub>2</sub> compact films

1.2 mL of TTIP and 0.4 mL of HCl conc. were individually added dropwise in 20 mL of 2-propanol and the mixture was left at a 450 rpm constant stirring speed at room temperature for 30 min. In the case of Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>-doped precursor solutions, certain amounts of the dopant sources were added to the above solution -after adding HCl- to produce TiO<sub>2</sub> precursors unpurified at the following molar concentrations: 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.30%, 0.40%, 0.50%, 0.60%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% and 5.0%. In contrast to the undoped precursor solution, which was used immediately for deposition after the mixing process,

doped suspensions were stored and cooled at 4 °C for 1–30 days and then stirred at 450 rpm for 20 min at ambient temperature before their deposition on cleaned substrates.

#### 2.2.3. Dopant sources

Aluminum triisopropoxide, iron (III) chloride hexahydrate and bismuth (III) chloride were separately added into 15 mL of 2-propanol to form suspensions with a concentration of 2.0 mol per liter, which were then stirred overnight and left for natural sedimentation.

The deposition of single TiO<sub>2</sub> thin films was performed in a spin coater (Laurell Technologies Corporation) by dispensing 60 μL of the doped and undoped-precursor solution on a cleaned substrate and then set to rotation at 2000 rpm for 60 s at an acceleration rate of 1000 rpm/s. Afterwards, the coated substrate was subjected to thermal treatment in a furnace at 450 °C for 30 min and later cooled until it reached the room temperature. The deposition of the second film was made on top of the first one by following the same coating sequence and conditions described above: 60 μL, 2000 rpm, 60 s, 1000 rpm/s, 450 °C, 30 min, room temperature. TiO<sub>2</sub>-coated substrates were heated at 100 °C for 30 min to evaporate the water present at the surface before the deposition of subsequent layers. The thicknesses of single and double layers were approx. 31 and 62 nm, respectively, measured with an Ambios Technology XP-200 profilometer.

### 2.3. Fabrication of devices

#### 2.3.1. Mesoporous TiO<sub>2</sub> layer

A suspension containing 0.45 g of polyvinylpyrrolidone (PVP) in 7.5 mL of ethanol was stirred for 15 min at 400 rpm. Another suspension containing 3 mL of ethanol, 3 mL of acetic acid and 1.5 mL of titanium (IV) tetraisopropoxide was stirred for 15 min at 400 rpm and then added to the above solution. The resulting mixture was stirred at 400 rpm for 20 min 500 μL of the obtained suspension were deposited dynamically on the TiO<sub>2</sub>-covered substrates at 1000 rpm for 2 min, annealed at 120 °C for 30 min, cooled to room temperature and annealed again at 550 °C for 3 h with subsequent slow cooling at 25 °C.

#### 2.3.2. Perovskite layer

460 mg of lead iodide were added into a vial containing 1 mL of N,N-dimethylformamide (DMF) under constant stirring and temperature of 450 rpm and 70 °C, respectively, for 30 min. In another vial, 50 mg of methylammonium iodide (MAI) and 4.8 mg of methylammonium chloride (MACl) per milliliter of 2-propanol were mixed at 450 rpm and 70 °C for 30 min.

The deposition of the perovskite films (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>) was performed by following a sequential procedure. First, 30 μL of the PbI<sub>2</sub> solution in DMF were dispensed on the TiO<sub>2</sub>-coated FTO substrates and then set to rotation at 3000 rpm for 40 s, followed by annealing at 70 °C for 1 h. The perovskite phase was obtained by covering this substrate with a separate piece of glass in which the MAI-MACl solution was previously deposited. All of the above solutions were filtered with a membrane of 0.45 μm pore size prior to their deposition in the respective substrates.

#### 2.3.3. Spiro-MeOTAD layer

6.7 μL of a solution composed of 260 mg of bis(trifluoromethylsulfonyl)amine lithium salt (LiTFSI) per 500 μL of acetonitrile were added to a solution containing 30 mg of spiro-MeOTAD per 375 μL of chlorobenzene. Thereafter, 10.9 μL of 4-tert-butylpyridine were added to the above mixture and then the resulting solution was filtered with a membrane of 0.45 μm pore size. 80 μL of the filtered solution were dispensed on the perovskite-covered substrate and then set to rotation at 2500 rpm for 20 s.

#### 2.3.4. Electrodes

the substrates were covered with a patterned piece of aluminum foil



that defined four uncovered active areas, in which gold electrodes (with a thickness of  $\sim 100$  nm) were evaporated under high vacuum ( $\sim 2.6 \times 10^{-5}$  Torr), giving an effective area of  $0.10 \text{ cm}^2$ .

#### 2.4. Characterization

A first exploration of the surface morphology of the  $\text{TiO}_2$  samples was made by using an optical microscope (Olympus BX51TRF) at a 40X amplification in reflectance mode. The morphological details at different amplifications were characterized by a Hitachi S-5500 Scanning Electron Microscope (SEM) operating at an acceleration voltage of 1500 V.

The two-probe electrical conductivity of single and double  $\text{TiO}_2$  compact films deposited on glass slides was determined by applying a voltage bias on the sample with a Keithley 230 Programmable Voltage Source and measuring the electrical response with a Keithley 619 Electrometer/Multimeter. Silver contacts were painted on the surface of the samples before the measurements, in which a 20 V bias was applied for 30 s in three lapses, 10 s in darkness, 10 s under illumination and 10 s in darkness again.

The crystalline phase of the  $\text{TiO}_2$  thin films deposited on FTO substrates was investigated with a Rigaku Corp. diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) at  $2\theta$  intervals ranging from  $10^\circ$  to  $70^\circ$ .

Raman spectroscopy features of the  $\text{TiO}_2$  films were determined with a High-Resolution Multiline Raman Spectrometer (Princeton Instruments, model Trivista 557) in MonoVista configuration with a laser of 532 nm, grating of 1200 l/mm and  $1.9 \text{ cm}^{-1}$  resolution using an Olympus microscope with a 100X objective.

The elemental analysis of the  $\text{TiO}_2$  compact films was done through X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) with a Perkin-Elmer spectrometer model PHI5100, using a Mg/Al dual source and a Mg anode operating at 15 kVa, 300 W, 20 mA and high vacuum in the main chamber between  $8 \times 10^{-9}$  and  $10 \times 10^{-9}$  Torr.

The performance of solar cells was evaluated by measuring their electrical response under simulated sunlight of 1 sun-intensity ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) with a solar simulator (Oriel Sol 3A class AAA) and a Keithley 2400 source meter. The illuminated (active) area of the devices was  $0.10 \text{ cm}^2$ . The measurements were performed in the forward to reverse bias direction from 1.0 to 0 V, a pre sweep delay time of 30 s, 201 sweep points and dwell time of 5 ms.

### 3. Results and discussion

All of the  $\text{TiO}_2$  thin films, single or double, un-doped or doped, were annealed at  $450^\circ \text{C}$  for 30 min.

#### 3.1. Optical microscopy of un-doped single and double $\text{TiO}_2$ thin films

Fig. 1a and b present optical microphotographs taken to single and double  $\text{TiO}_2$  thin films, respectively, deposited on cleaned bare glass slides. In Fig. 1a it can be evidenced the presence of pinholes -with an approximate diameter of  $27.7 \mu\text{m}$ - or interruptions of surface continuity

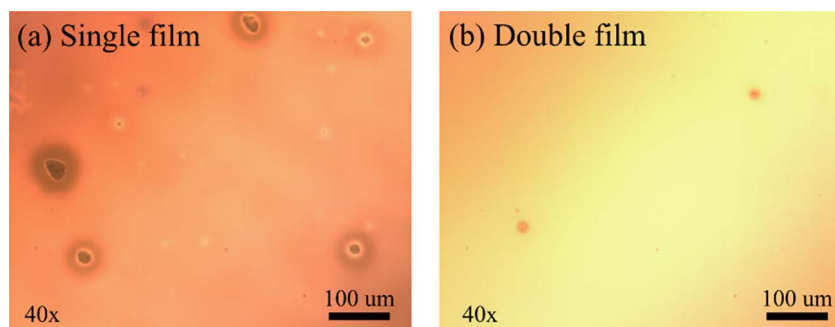


Fig. 1. Optical microscopy images of (a) single and (b) double  $\text{TiO}_2$  thin films deposited on bare glass slides.

that may lead to detrimental effects in the deposition and electronic characteristics of subsequent layers, probably leading to devices suffering from leakage of electrical current. Hence, it is reasonable to propose the deposition of a second  $\text{TiO}_2$  thin film to alleviate the effect of this kind of morphological irregularities and to conduce to new device structures with improved performance.

Fig. 1b displays the result of the deposition of a second  $\text{TiO}_2$  layer, where a general reduction in the pinhole density can be observed. Although the total elimination of pinholes was not possible, a reduction in their diameter distribution is observed, which in this case ranges from  $16.7$  to  $25.8 \mu\text{m}$ .

Pinholes may originate from the presence of solid particles in the starting substances, in the chamber of the spin-coater, and on the substrate surface. The latter plays a key role in determining the quality of the  $\text{TiO}_2$  thin films, which is seen to be strongly dependent on the physical contact between the liquid precursor and the solid surface. It is also essential to identify the preparation stage in which the appearance of pinholes takes place. The optical micrographs of the fresh and annealed single and double  $\text{TiO}_2$  film samples revealed that the appearance of pinholes occurs in the fresh  $\text{TiO}_2$  films, even before any thermal treatment (see Fig. A.1 in the Appendix). Some of the surface defects in thermally-treated  $\text{TiO}_2$  thin films are probably the result of the calcination of the  $\text{TiO}_2$  precursor polymeric chains oriented to different directions. Other observable defects are agglomerations of material which might result from calcination of the accumulated organic precursor on the film surface. Nevertheless, an improvement of the surface morphology with the deposition of a second  $\text{TiO}_2$  thin film was observed by the absence of dark points and other irregularities present in single films, having a general cleaning effect.

For solar cell applications,  $\text{TiO}_2$  thin films are commonly deposited on conductive glass substrates covered with fluorine-doped tin oxide (FTO). In comparison with bare slides, the deposition of  $\text{TiO}_2$  thin films on FTO glass is characterized by a much more homogeneous surface morphology, a result of the better physical contact between the sol-gel precursor and FTO (see Fig. A.2 in the Appendix). The pinhole density is considerably lowered in this case, although the calcination of organic materials still leaves some dark points on the film surface. Once again, the deposition of a second  $\text{TiO}_2$  thin film largely covers the irregularities observed in single  $\text{TiO}_2$  layers.

#### 3.2. Scanning electron microscopy (SEM) of un-doped and doped double $\text{TiO}_2$ thin films

A deeper morphological analysis of the  $\text{TiO}_2$  compact layers was performed through scanning electron microscopy, showing the images of both un-doped and doped double  $\text{TiO}_2$  thin films in Fig. 2 (those of single  $\text{TiO}_2$  thin films on bare glass substrates are depicted in Fig. A.3). The nomenclature employed to represent a double layer is composed of, for example, a first film of undoped  $\text{TiO}_2$  and a second one doped with  $\text{Al}^{3+}$  at a molar concentration of 1.0%, that is,  $\text{TiO}_2/1.0\% \text{ Al}^{3+}\text{-TiO}_2$ .

Fig. 2a shows the surface morphology of undoped  $\text{TiO}_2$  double layers, named  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ , which exhibits a smooth surface with some

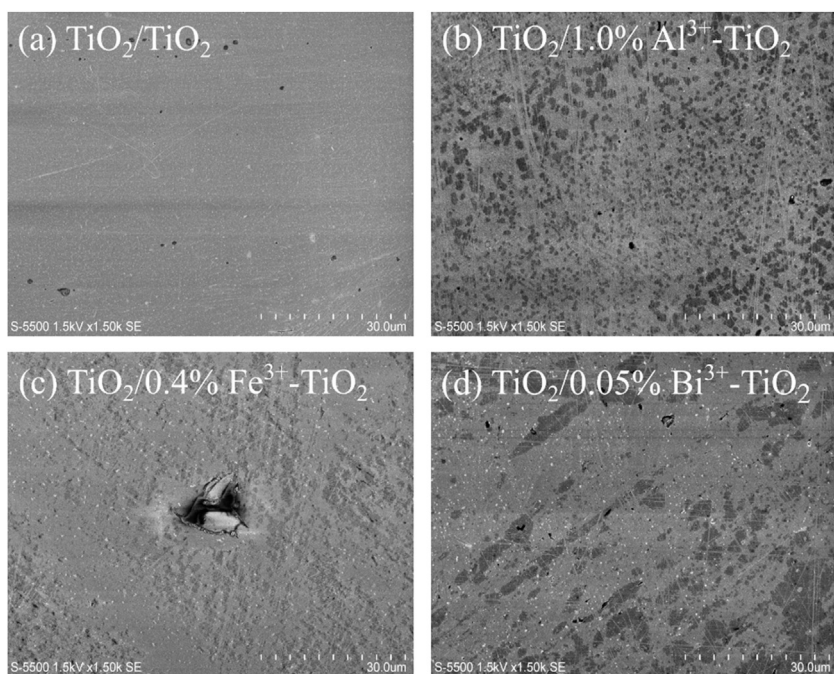


Fig. 2. SEM images of double  $\text{TiO}_2$  thin films deposited on bare glass substrates.

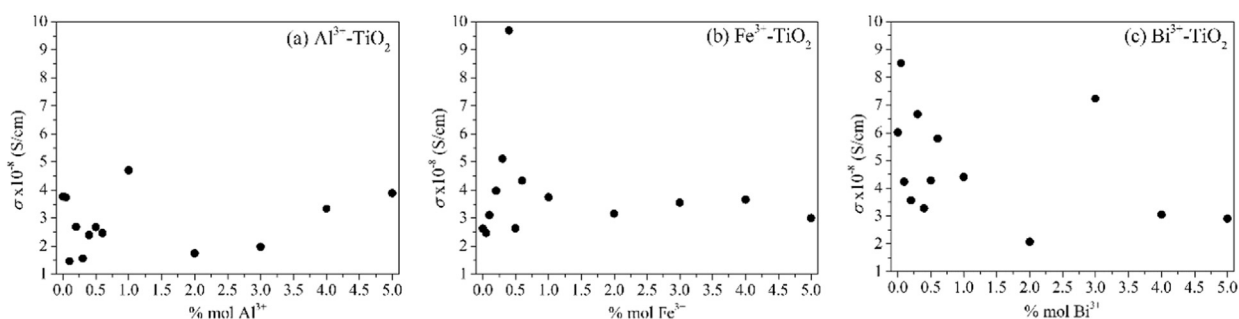


Fig. 3. Electrical conductivity of single  $\text{TiO}_2$  thin films doped with (a)  $\text{Al}^{3+}$ , (b)  $\text{Fe}^{3+}$  and (c)  $\text{Bi}^{3+}$  at molar concentrations ranging from 0.0% and 5.0%.

defects. However, as can be observed in Fig. 2b–d, the morphology of the second -doped- layer is highly non-homogeneous at the doping molar concentrations of 1.0%, 0.40% and 0.05% for  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$ , respectively. Likewise, pinholes and agglomerated materials are still observed at different degrees in the four types of double compact layers. Another factor that may be taken into account is the proper dissolution of the inorganic salts that contain the trivalent cations in the common solvent. For example, the large pinhole observed in the Fig. 2c, which corresponds to the double layer  $\text{TiO}_2/0.4\% \text{Fe}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$ , may be ascribed to the presence of a large particle of iron (III) chloride hexahydrate inserted on the doped film prior to the calcination step, thus pointing to the need of further centrifugation and filtering after the natural sedimentation of the precursor inorganic salts dissolved in 2-propanol.

The images depict a clear distinction between the undoped and doped layers, which in the latter case, the presence of an inhomogeneous distribution of material clearly evidences a poor physical contact between the doped  $\text{TiO}_2$  sol-gel precursor and the first undoped thin film. In contrast to the undoped liquid suspension, doped precursors were subjected to a rapid cooling after the mixing process to slow the sol-gel transition process and thus allowing the impurifying metallic ions to effectively incorporate into the precursor  $\text{TiO}_2$  polymeric network by substituting  $\text{Ti}^{3+}$  cations and/or occupying empty sites. For example, Pathak et al. synthesized doped  $\text{TiO}_2$  thin films through block-copolymer directed sol-gel chemistry, in which the  $\text{Al}^{3+}$  ions occupied Ti interstitial sites and oxygen vacancies [20]. Brinker

et al. observed that the pore volume increases with the size and degree of branching of the precursor species prior to their deposition [27], which are factors related to the temperature of the suspension. The large pinholes observed in Fig. 2b–d point to the earlier formation of highly branched structures in the doped precursor solutions stored at low temperatures, which also plays an important role in the overall solution physical properties. Furthermore, the cooled, doped suspensions were stored for a period between 1 and 30 days, which also led to an increase of the film porosity in coincidence with the results reported by Brinker et al. [27].

### 3.3. Electrical conductivity

#### 3.3.1. Single $\text{TiO}_2$ thin films

Fig. 3 displays the variation of the electrical conductivity of single  $\text{TiO}_2$  thin films doped with  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  in a broad range of molar concentrations. Each single point represents the average conductivity of three different measurements.

Despite the lack of a clearly recognizable trend, it can be seen that, in general, the electrical conductivity increases until a certain concentration value is reached and then drops at larger dopant amounts. The observed changes could be ascribed to the following sequence of events: 1) progressive substitution of the unstable  $\text{Ti}^{3+}$  species by  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Bi}^{3+}$  until 2) these bind with  $\text{O}^{2-}$  anions to the largest possible extent, yielding the most stable tridimensional arrangement. At this point, the transport of electrons in the entire lattice is optimum by the

**Table 1**  
Optimum dopant concentrations with the largest electrical conductivities for single TiO<sub>2</sub> thin films.

| Doping Cation    | Atomic radius (pm) | Ionic radius (pm)                                  | Nominal concentration (%) | $\sigma \times 10^{-8}$ (S/cm) |
|------------------|--------------------|--|---------------------------|--------------------------------|
| None             | Ti: 147            | Ti <sup>3+</sup> : 67.0<br>Ti <sup>4+</sup> : 60.5 | –                         | 3.19 ± 0.81                    |
|                  | O: 60              | 140.0  | –                         |                                |
| Al <sup>3+</sup> | Al: 143            | 53.5   | 1.0                       | 4.70 ± 0.04                    |
| Fe <sup>3+</sup> | Fe: 126            | 64.5   | 0.40                      | 9.69 ± 1.60                    |
| Bi <sup>3+</sup> | Bi: 170            | 117.0  | 0.05                      | 8.50 ± 0.58                    |

successful escape of electrical charges from Ti<sup>3+</sup>, which tends to capture them to form a more stable species. 3) After the optimum dopant concentration is attained, the dopant ionic size starts to play a more significant role due to the structural asymmetry originated from the difference in bond lengths of the unions between O<sup>2-</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> (which is not likely to be completely substituted or neutralized), Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup>.

Table 1 shows the optimum dopant amount for which the largest electrical conductivities of single TiO<sub>2</sub> thin films were measured. As can be seen, the largest electrical conductivity was obtained for the sample doped with Fe<sup>3+</sup>, the cation with the closest ionic size to Ti<sup>4+</sup> and Ti<sup>3+</sup>.

The relatively small quantity of Bi<sup>3+</sup> ions for which a high electrical conductivity was achieved reflects the limited geometrical capacity of the TiO<sub>2</sub> lattice to accommodate ions with a considerably larger size than O<sup>2-</sup>, Ti<sup>4+</sup> and Ti<sup>3+</sup>. Nonetheless, a 2.67-fold increase in the conductivity represents a modest improvement derived from the substitution of Ti<sup>3+</sup> cations and the interaction of the electron flow with the complex electronic structure of Bi<sup>3+</sup>, which introduces states below the TiO<sub>2</sub> conduction band that facilitate the electron transport through the crystalline network.

### 3.3.2. Double TiO<sub>2</sub> compact films

Considering the amount of cations for which the highest electrical conductivity was obtained in single TiO<sub>2</sub> thin films (Al<sup>3+</sup> 1.0%, Fe<sup>3+</sup> 0.40% and Bi<sup>3+</sup> 0.05% mol), different combinations were developed to fabricate double TiO<sub>2</sub> thin films aiming at the improvement of the surface morphology and the electrical conductivity. Fig. 4a shows the results of the best-performing double films. The undoped, double TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> compact film showed the lowest conductivity ( $2.48 \times 10^{-8}$  S/cm), even lower than the single undoped film ( $3.19 \times 10^{-8}$  S/cm). The intrinsic limited conductivity of TiO<sub>2</sub> is responsible for this decrease, as could be expected. However, the rest of the double films showed more than twice the conductivity of the single doped TiO<sub>2</sub> film. The most conductive sample (TiO<sub>2</sub>/0.40% mol Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>) achieved a conductivity of  $51.41 \times 10^{-8}$  S/cm, being 20.73 times greater than its undoped counterpart.

The picture in Fig. 4b represents a double layer with a total

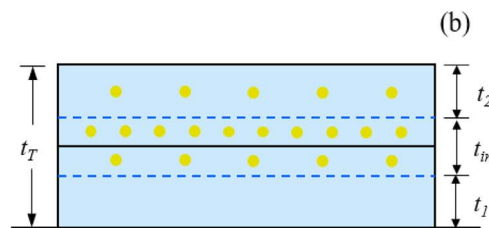
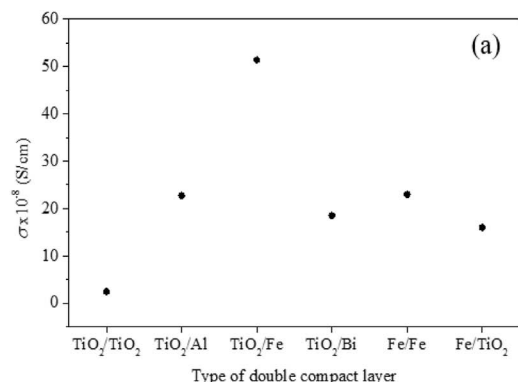


Fig. 4. (a) Electrical conductivity and (b) illustration of doped, double TiO<sub>2</sub> thin films.

thickness  $t_T$ , which is composed of two layers connected through a metallurgical union (black solid line in the middle) and divided in three sections (separated by two blue dashed lines): the first, with a thickness  $t_1$ , is the lower part of the undoped layer with low conductivity (see Table 1), the second is the interfacial zone with thickness  $t_{in}$  and conductivity  $\sigma_{in}$  and the third is the upper part of the doped layer with thickness  $t_2$  and conductivity  $\sigma_2$  (from Table 1).

The overall resistance of the double layers -measured by a two-probe technique- can be considered to be the result of three resistances in parallel (Eq. (1)), which development results in Eq. (2) (for further details please consult the Appendix):

$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_{in}} \tag{1}$$

$$\sigma_T d_T = \sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2 + \sigma_{in} d_{in} \tag{2}$$

For example, given the electrical conductivities of the single undoped and 0.4% Fe<sup>3+</sup>-doped as well as the double TiO<sub>2</sub>/0.4% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> thin films ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  and  $\sigma_T$ , respectively, obtained from Table 1 and Fig. 4), it can be seen in Eq. (2) that the largest contribution to the overall conductivity  $\sigma_T$  comes from the interfacial zone. This might be the result of an effective assembly between the two layers and an appropriate dopant-cation distribution across the interface, where some of the dopant ions of the upper film might have diffused towards the surface of the lower layer driven by the action of concentration and energy gradients as well as by the electronic inequalities caused by ionic vacancies, displacing the surface-abundant Ti<sup>3+</sup> species and thus enhancing the electron lifetime.

In general, dopant ions could act as bridges that allow the flow of electrons across the two thin films. At the optimum molar concentration of 0.40%, the Fe<sup>3+</sup> ionic radius might have played again an important role by facilitating the substitution of numerous unstable species without distorting to a large extent the interfacial structure formed between the layers, which could explain in part the relatively low conductivity of the samples TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/0.05 Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>.

### 3.4. X-Ray diffraction

X-Ray diffractograms of doped, double TiO<sub>2</sub> thin layers are depicted in Fig. 5, where two crystallographic phases -and their respective planes- were identified: anatase (indicated as A, No. JCPDS: 21-1272) and cassiterite (C, No. JCPDS: 41-1445), the former pertaining to TiO<sub>2</sub> and the latter to SnO<sub>2</sub>, the transparent conductive oxide covering the glass substrates (FTO).

It is known that the appearance of the thermodynamically most stable phase of TiO<sub>2</sub>, rutile, depends on factors like the processing temperature as well as the type and quantity of doping elements [18]. The presence of doping elements in the crystalline network may influence the thermodynamic driving force that promotes the transition from anatase to rutile by increasing or decreasing some potential



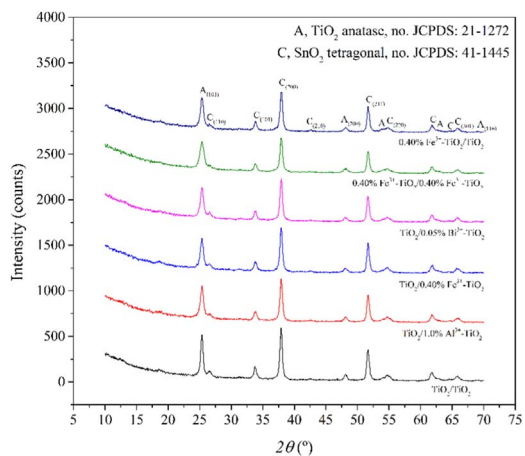


Fig. 5. X-ray diffractograms of doped, double TiO<sub>2</sub> thin films deposited on FTO ( $T_H = 450^\circ\text{C}$ ).

difference that separates the two phases, leading to a faster or slower phase conversion. As can be seen, the presence of Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> at molar concentrations of 1.0%, 0.40% and 0.05%, respectively, did not promote the growth of the rutile phase (its main peak would be centered around 27.5° [28], No. JCPDS: 21–1276), which in this case is advantageous since it is generally accepted that the best-performing phase in electronic devices is anatase [17].

The analysis of the diffractograms in Fig. 5 provides useful crystallographic information about the doped TiO<sub>2</sub> thin films. The equations that have been used to calculate the geometric parameters ( $a$  and  $c$ ), the degree of distortion or geometrical deviation ( $R$ ) of the anatase tetragonal cell [18], the lattice energy ( $U_{TOT}$ , in kJ/mol) [29] as well as the results of such calculation for each doped sample, are included in the Appendix (Eq. (A.10)–(A.15), and Figs. A.5 and A.6).

The sharp anatase main peak of the undoped double layer (TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) in Fig. 5 points qualitatively to a higher crystallinity than all of the doped samples. However, as can be seen in the Fig. A.5, the unit cell of the undoped double layer is not the *least* distorted as reflected by the values obtained for  $R$ , the degree of geometrical deviation, which are lower for the double layers doped with Fe<sup>3+</sup> in both of the films (shown in Fig. A.5 as Fe/Fe) and in the first deposited layer (Fe/TiO<sub>2</sub>). The insertion of iron in the first film (at the bottom of the double layer) may induce the restructuration of the TiO<sub>2</sub> lattice by occupying empty sites and substituting unstable Ti<sup>3+</sup> cations, thus serving as an appropriate template for the deposition of another film, regardless if it is doped (Fe/Fe) or undoped (Fe/TiO<sub>2</sub>). Nevertheless, the opposite effect was observed by doping only the top layer (TiO<sub>2</sub>/Fe), for which the largest degree of disorder was obtained. Although the reason of this behavior is unknown, it is suggested that the distribution of iron near the interface between the two layers plays a major role in the growth of subsequent TiO<sub>2</sub> films, however, further evidence is required to elucidate the characteristics of the cation distribution and the interaction between atoms at the interface.

The difference in crystallite size provides evidence about the effect of the insertion of foreign atoms into the anatase TiO<sub>2</sub> lattice, which has to stand the presence of different cationic species: Ti<sup>4+</sup> (with an ionic radius of 74.5 pm), Ti<sup>3+</sup> (81.0 pm), Al<sup>3+</sup> (67.5 pm), Fe<sup>3+</sup> (78.5 pm), and Bi<sup>3+</sup> (117.0 pm) [30]. Considering only the double layers that showed high electrical conductivities, TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/0.05% Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, a sequential shift towards lower angles of diffraction of the anatase main peak and a decrease in crystallite size (Fig. A.5) are observed with the increase in ionic radius of the dopant elements. These changes could be interpreted in terms of lattice tensions caused by the incorporation of cations as point defects at low doping concentrations [20]. Besides, the interplanar distance displays an incremental correlation with the increase in

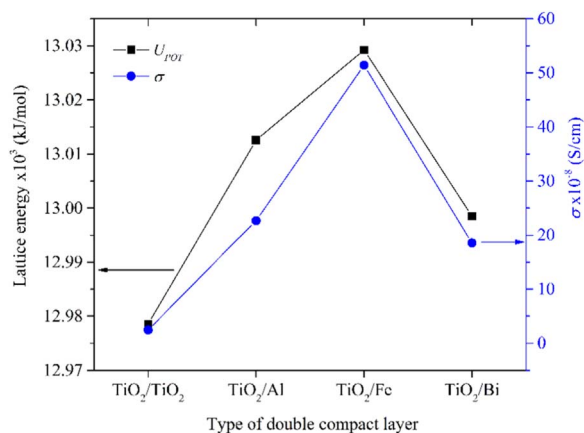


Fig. 6. Lattice energy and electrical conductivity of doped, double TiO<sub>2</sub> thin films.

ionic radius, a fact understood as a consequence of the effective integration of Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> into the anatase crystalline network by occupying vacancies and binding in irregular sites.

It is notable the case of the samples with Fe<sup>3+</sup> as doping element, which ionic radius differs the least with respect to Ti<sup>4+</sup> and Ti<sup>3+</sup> (5.37% and 3.09%, respectively), showing an interplanar distance of 3.51 Å, almost the same of the undoped sample TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. However, the cell geometrical parameters  $a$ ,  $c$  and  $R$  differ considerably from the latter case, being the double layer TiO<sub>2</sub>/0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> the most geometrically disordered and, therefore, the one with the largest lattice energy and lowest cell volume (Fig. 6).

It is interesting to observe a correlation between lattice energy and electrical conductivity of some of the doped, double TiO<sub>2</sub> thin films, as shown in Fig. 6. Although the electrical conductivity of the sample TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> falls below its corresponding lattice energy level, the general trend may indicate that the more energy is stored in the doped TiO<sub>2</sub> lattice -as a result of bond contraction and nuclear repulsion-, the larger the electron transport through the crystalline network is, possibly as a consequence related to the degree of substitution of Ti<sup>3+</sup> ions.

Compared to Bi<sup>3+</sup>, a larger amount of Al<sup>3+</sup> ions could substitute Ti<sup>3+</sup> due to a greater solubility in anatase TiO<sub>2</sub>, hence reflecting again the differences in ionic radii with respect to the latter species: Al<sup>3+</sup> is 16.67% smaller and Bi<sup>3+</sup> is 44.44% bigger than Ti<sup>3+</sup>. It is likely that the quantity of both species in the TiO<sub>2</sub> lattice has not reached its saturation value, which could be possibly the case for Fe<sup>3+</sup>. However, as Fig. 5 illustrates, the absence of aluminum, iron and bismuth-related oxides or associated compounds supports the assumption that oversaturation has not occurred at the molar concentrations explored.

### 3.5. Raman spectroscopy

Fig. 7a display the Raman shift displacement of the TiO<sub>2</sub> main peak to identify the relative changes observed in each of the doped, double layers, while Fig. 7b depicts the Raman spectrogram of the main peak of undoped and doped TiO<sub>2</sub> with Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> at relatively low (1.0%, 0.40% and 0.05%, respectively) and high molar concentrations (5.0%, 4.0% and 3.0%, respectively) to observe the effect of the type and quantity of each dopant cation on the vibration energies of the bonds involved in the double TiO<sub>2</sub> thin layers.

The absence (or deficiency) of O<sup>2-</sup> anions causes the presence of Ti<sup>3+</sup> cations that produce mechanical strains in the crystal due to its larger size with respect to the Ti<sup>4+</sup> species, thus generating instabilities by the compression of chemical bonds that extend over the anatase lattice. In the ideal case, these three ions are the only present in the undoped samples, which is supported by observing in Fig. 7 that the TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double layer has a larger vibrational binding energy -excepting the sample TiO<sub>2</sub>/5.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>- than the other films,

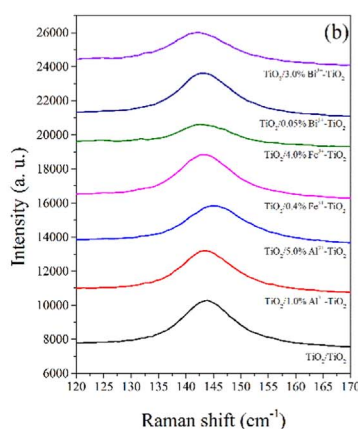
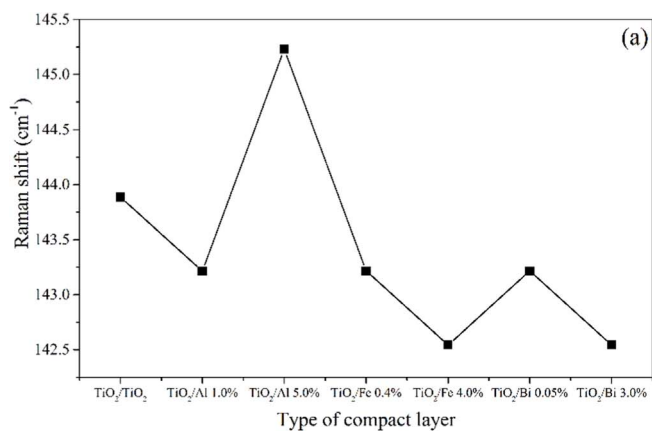


Fig. 7. Raman shift of doped and undoped TiO<sub>2</sub> double thin films.

probably as a result of the contraction of numerous Ti<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> bonds. These observations coincide with those of Choudhury et al. [30], who also found an enlargement of the TiO<sub>2</sub> unit cell by substituting Ti<sup>4+</sup> cations with larger species (Cr<sup>3+</sup> in their case, and Ti<sup>3+</sup> in ours). The substitution at a low concentration led to a low number of oxygen vacancies that did not counterbalance the expansion of the lattice, however, the increase of doping amount further promoted the deficiency of oxygen that led to the observed cell shrinkage by the lack of Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup> bonds, which also coincides with the smaller crystallite size of our doped samples (see Fig. A.5).

The mechanical instability of the un-doped TiO<sub>2</sub> crystalline network is possibly caused by the geometrical inequality of the Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-Ti<sup>3+</sup> and Ti<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Ti<sup>3+</sup> bonds, which store the larger quantity of energy observed in Fig. 7 as a large Raman shift or wavenumber. On the other hand, the decrease in Raman shift of the peaks corresponding to almost all of the doped samples points to a decrease in the lattice mechanical stress that might be caused by the substitution of Ti<sup>3+</sup> species by the dopant cations [31]. As a result of the lower-than-Ti<sup>3+</sup> ionic size of Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>, a relaxation occurs in the Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> and Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> bonds instead of a contraction, thus reducing the nuclear repulsion between the involved atoms. As can be seen in Fig. 7, this relaxation is reflected as a lower vibrational binding energy or lower wavenumber.

The observed maximum Raman shift of the sample TiO<sub>2</sub>/5.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> may exemplify an oversaturated capacity of insertion of a doping element in the anatase TiO<sub>2</sub> lattice, in which the very high Al<sup>3+</sup> concentration results in an excessive quantity of Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> bonds that break the crystallographic symmetry of the host material by compressing a significant number of anatase unit cells. Moreover, Al<sup>3+</sup> ions at large concentrations could even substitute Ti<sup>4+</sup>, further destabilizing the atomic network. In contrast, the Fe<sup>3+</sup> cation has the most approximate ionic radius to Ti<sup>3+</sup>, however, its incorporation in large amounts into the TiO<sub>2</sub> lattice could generate O<sup>2-</sup> vacancies by occupying interstitial sites that break the atomic coordination, reducing the number of Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup> and even Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup> bonds and, therefore, decreasing the overall vibrational energy [31]. A similar explanation may be applied to Bi<sup>3+</sup>, which considerably larger ionic radius induces lattice distortions at lower concentrations than those of Fe<sup>3+</sup>.

### 3.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Carbon element was observed in all of the TiO<sub>2</sub> thin films as observed by XPS analysis, which confirmed the presence of calcined organic material on the film surface. The XPS spectra of C 1s, Al 2p<sub>1/2</sub>, Fe 2p<sub>3/2</sub>, Bi 4f<sub>7/2</sub> and Bi 4f<sub>5/2</sub> peaks in TiO<sub>2</sub> samples were included in the Appendix (Fig. A.7). The intensities of the dopants are almost imperceptible at the lowest concentrations, whereas the lightly noticeable peak of Al<sup>3+</sup> in the TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> double layer could set a minimum concentration under which it is difficult to detect this dopant

element. Nevertheless, the peaks detected with large amounts of Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> confirm their insertion into the surface of the probed films.

Fig. 8 depicts slow-scanned XPS spectrograms at oxygen and titanium regions of doped and undoped-double TiO<sub>2</sub> thin films. Taking as reference the O 1s and Ti 2p<sub>3/2</sub> peaks of the undoped TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double layer, it can be seen that the same peaks of the doped samples TiO<sub>2</sub>/1.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/5.0% Al<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/3.0% Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> are displaced towards lower binding energies. Considering, for example, an electron occupying the Ti 2p<sub>3/2</sub> state (Fig. 8b), a lower binding energy may imply that a reduced coulombic attraction is being exerted on the electron by the atomic nucleus, which happens when extra electrons are present in the chemical environment surrounding a particular atom. That is, carbon, oxygen and titanium atoms composing the samples mentioned above might be immersed in a reduced chemical environment, possibly involving the presence of Ti<sup>3+</sup> ions that indicate the chemical displacement of Ti<sup>4+</sup> towards a lower oxidation state, and the substitution of Ti<sup>3+</sup> by Al<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> cations at their respective concentrations. In the case of Al<sup>3+</sup>, a bond relaxation occurs due to its ionic size -as suggested by the Raman analysis-, decreasing the stored binding energy. However, the result of Bi<sup>3+</sup> at the highest concentration is somewhat unexpected because a displacement towards lower binding energy was obtained despite its considerably larger ionic size than that of Ti<sup>3+</sup>. Alternatively, this observation could be related to an inhomogeneous distribution of Bi<sup>3+</sup> cations on the film surface, where a certain area with a small number of dopant species was probed.

On the other hand, a displacement towards larger binding energies was obtained with the samples doped at 0.40% and 4.0% mol of Fe<sup>3+</sup> as well as 0.05% mol of Bi<sup>3+</sup>, which might point to an oxidized chemical environment. That is, the loss of electrons -reflected by larger oxidation states- intensified the nuclear attraction to core and valence electrons, causing an increase in the binding energy. This directs towards a prevalence of Ti<sup>4+</sup> species by the effective substitution of Ti<sup>3+</sup> at appropriate concentrations, hence providing more solid basis for the largest electrical conductivity of the double TiO<sub>2</sub>/0.40% Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> thin films.

### 3.7. Performance of hybrid solar cells with doped, single and double TiO<sub>2</sub> compact films

Hybrid solar cells in mesoscopic heterostructures (Fig. A.8) were fabricated employing a mixed perovskite, i.e. methylammonium lead iodide-chloride (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>), as the radiation absorbing layer, spiro-MeOTAD as the hole transporter layer as well as mesoporous and compact TiO<sub>2</sub> films as scaffolding and electron transporting layers (ETL), respectively.

As can be seen in Fig. A.9a, the best photovoltaic performance of the hybrid solar cells fabricated with single compact layers was achieved with the un-doped sample, which main feature is the largest short circuit current density ( $J_{sc}$ ) (Table A.1). This result may be explained in

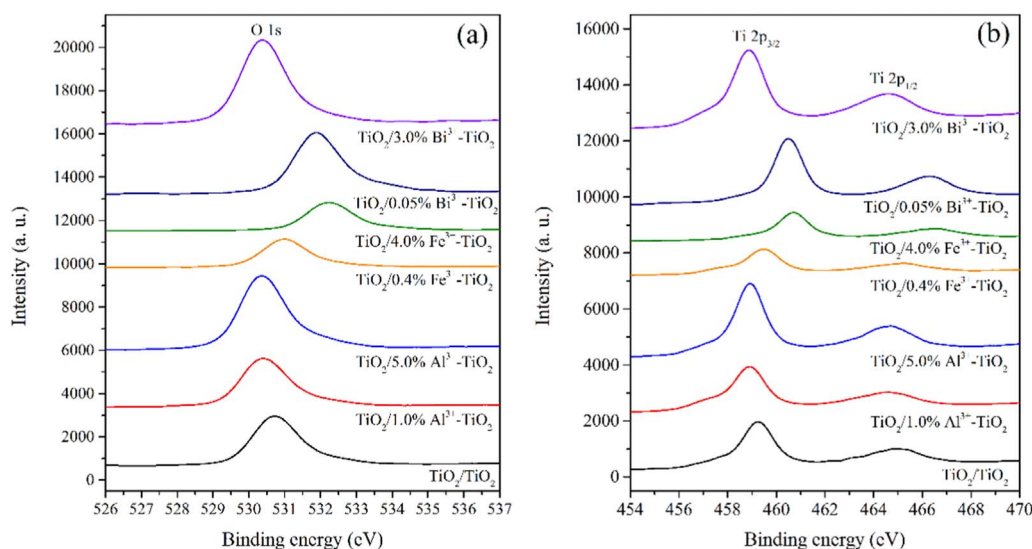


Fig. 8. XPS spectrograms of double  $\text{TiO}_2$  thin films. (a) O 1s, (b) Ti  $2p_{3/2}$  and Ti  $2p_{1/2}$ .

terms of the surface morphology of the  $\text{TiO}_2$  compact films: as explained above, the films prepared with doped suspensions were characterized by a larger pinhole density than that of its undoped counterpart because the liquid doped suspensions were subjected to a sudden cooling after the mixing process to slow the rate of hydrolysis and polymerization of the metal-organic titanium precursor. The single compact  $\text{TiO}_2$  film that resulted in the solar cell with the second largest efficiency was doped with aluminum at 1.0% mol, which was associated by its presence on the film surface (as evidenced by XPS).

The effect of the deposition of a second doped  $\text{TiO}_2$  compact film is clear, as evidenced in the Fig. A.9b. The device fabricated with a double  $\text{TiO}_2$  compact film, in which the upper layer was doped with  $\text{Al}^{3+}$  at 1.0% mol, delivered the largest  $J_{sc}$ , which was increased by almost 54% with respect to the undoped double layer. What is important is the role of  $\text{Al}^{3+}$  on the surface of the double film since it may have substituted superficial  $\text{Ti}^{3+}$  species, thus leading to the improvement of the quality of the physical contact between the mesoporous and compact  $\text{TiO}_2$  films by acting as surface structure-regulating agents and electronic bridges that allowed an improved transference of electrons. As expected, this may be a direct result of the larger molar concentration of  $\text{Al}^{3+}$ , however, based on the conductivity results of single  $\text{TiO}_2$  thin films, it could be suggested that the lower quantities of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  may be located mainly in the bulk of the thin films. Additionally, the quality of the upper surface morphology of the latter samples might have been significantly poorer than that of the best performing sample.

Fig. A.10 depicts the  $J$ - $V$  curves of the fabricated hybrid solar cells. It can be seen that the curves reflect low shunt resistances and high series resistances, which were the main parameters limiting the performance of devices with single and double  $\text{TiO}_2$  compact layers. This may be due to several factors, one of them is the intrinsic low conductivity of the mesoporous and compact  $\text{TiO}_2$  films. Fig. A.11 shows that hysteresis is present in the fabricated solar cells, which is a common feature in devices that use hybrid perovskites as light absorbers. Nonetheless, it is observed that the degree of hysteresis is lower in the solar cells that employ an undoped single  $\text{TiO}_2$  compact layer, which may be intimately related to the morphological effects that this layer exerted on the subsequent films.

#### 4. Conclusions

Single  $\text{TiO}_2$  thin films were prepared from a sol-gel solution and deposited by the spin coating method. Their large pinhole density was effectively reduced via the deposition of a second  $\text{TiO}_2$  layer. Doping with the trivalent cations  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  was proposed to solve

this issue, achieving approximate 3- and 21-fold increases in the conductivity of single and double layers, respectively, by inserting  $\text{Fe}^{3+}$  cations at 0.40% mol. Nonetheless, an organic-inorganic solar cell with an undoped single  $\text{TiO}_2$  compact film showed the best performance due to its better morphological features, while the structural and electronic effects of  $\text{Al}^{3+}$  on the surface of double  $\text{TiO}_2$  layers produced larger  $J_{sc}$  values than their undoped counterparts. Besides, we confirmed that the electrical parameters (mainly the  $J_{sc}$  and  $FF$ ) delivered by perovskite solar cells employing  $\text{TiO}_2$  as the electron transport layer, particularly the proposed doped, double  $\text{TiO}_2$  compact film, greatly depend on the  $\text{TiO}_2$  surface morphology, which is a determining factor in achieving the desirable performance commonly reported in other works concerning perovskite-based devices.

#### Acknowledgements

The authors thank the technical assistance provided by Maria Luisa Ramón García, Rogelio Morán Elvira, Gildardo Casarrubias Segura, Roberto Sato Berrú (LUCE of CCADET-UNAM) and Roberto Mora Monroy (University of Sonora) for the XRD, SEM, I-V, Raman and XPS measurements, respectively. We also thank Jaime Alberto Islas for his assistance in the material deposition procedures. This work has been financially supported by Mexico's National Council of Science and Technology (CONACyT) through funded projects (CeMIE-Solar P27 and SENER-Sustentabilidad no. 245754) and graduate scholarships granted to JGC, PMMR, and AHG. We also thank the PAPIIT-UNAM program (project no. IN106416) for additional financial assistance.

#### Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.027>.

#### References

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051, <http://dx.doi.org/10.1021/ja809598r>.
- [2] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.G. Park, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012) 591, <http://dx.doi.org/10.1038/srep00591>.
- [3] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science* 338 (2012) 643–646, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1228604>.
- [4] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu,

- Y. Yang, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science* 345 (2014) 542–546, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1254050>.
- [5] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science* 348 (2015) 1234–1237, <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa9272>.
- [6] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best Research-Cell Efficiencies Chart, 2017. <[http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg)>, (Accessed 20 May 2017).
- [7] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 49), *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 25 (2017) 3–13, <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2855>.
- [8] H. Nagaoka, F. Ma, D.W. deQuilettes, S.M. Vorpahl, M.S. Glaz, A.E. Colbert, M.E. Ziffer, D.S. Ginger, Zr incorporation into TiO<sub>2</sub> electrodes reduces hysteresis and improves performance in hybrid perovskite solar cells while increasing carrier lifetimes, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 669–675, <http://dx.doi.org/10.1021/jz502694g>.
- [9] J. Xing, F. Yan, Y. Zhao, S. Chen, H. Yu, Q. Zhang, R. Zeng, H.V. Demir, X. Sun, A. Huan, Q. Xiong, High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles, *ACS Nano* 10 (2016) 6623–6630, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nano.6b01540>.
- [10] M. Yuan, L.N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E.M. Beauregard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D.H. Kim, E.H. Sargent, Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 872–877, <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2016.110>.
- [11] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, M.V. Gustafsson, M.T. Trinh, S. Jin, X.Y. Zhu, Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors, *Nat. Mater.* 14 (2015) 636–642, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4271>.
- [12] M. Saliba, S.M. Wood, J.B. Patel, P.K. Nayak, J. Huang, J.A. Alexander-Webber, B. Wenger, S.D. Stranks, M.T. Hörantner, J.T.W. Wang, R.J. Nicholas, L.M. Herz, M.B. Johnston, S.M. Morri, H.J. Snaith, M.K. Riede, Structured organic–inorganic perovskite toward a distributed feedback laser, *Adv. Mater.* 28 (2016) 923–929, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201502608>.
- [13] S. Colella, M. Mazzeo, A. Rizzo, G. Gigli, A. Listorti, The bright side of perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 4322–4334, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01799>.
- [14] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. C* 147 (2016) 255–275, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.025>.
- [15] B. Conings, L. Baeten, C. De Dobbelaere, J. D'Haen, J. Manca, H.G. Boyen, Perovskite-based hybrid solar cells exceeding 10% efficiency with high reproducibility using a thin film sandwich approach, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2041–2046, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201304803>.
- [16] Y. Zhang, W. Liu, F. Tan, Y. Gu, The essential role of the poly(3-hexylthiophene) hole transport layer in perovskite solar cells, *J. Power Sources* 274 (2015) 1224–1230, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.145>.
- [17] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang, Titanium dioxide nano-materials for photovoltaic applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10095–10130, <http://dx.doi.org/10.1021/cr400606n>.
- [18] B. Roose, S. Pathak, U. Steiner, Doping of TiO<sub>2</sub> for sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8326–8349, <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00352K>.
- [19] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashrafali, M. Grätzel, L. Han, Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science* 350 (2015) 944–948, <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad1015>.
- [20] S.K. Pathak, A. Abate, P. Ruckdeschel, B. Roose, K.C. Gödel, Y. Vaynzof, A. Santhala, S.I. Watanabe, D.J. Hollman, N. Noel, A. Sepe, U. Wiesner, R. Friend, H.J. Snaith, U. Steiner, Performance and stability enhancement of dye-sensitized and perovskite solar cells by Al doping of TiO<sub>2</sub>, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 6046–6055, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201401658>.
- [21] J. Wang, M. Qin, H. Tao, W. Ke, Z. Chen, J. Wan, P. Qin, L. Xiong, H. Lei, H. Yu, G. Fang, Performance enhancement of perovskite solar cells with Mg-doped TiO<sub>2</sub> compact film as the hole-blocking layer, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 121104, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4916345>.
- [22] K. Manseki, T. Ikeya, A. Tamura, T. Ban, T. Sugiura, T. Yoshida, Mg-doped TiO<sub>2</sub> nanorods improving open-circuit voltages of ammonium lead halide perovskite solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 9652–9655, <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA47870J>.
- [23] P. Qin, A.L. Domanski, A.K. Chandiran, R. Berger, H.J. Butt, M.I. Dar, T. Moehl, N. Tetreault, P. Gao, S. Ahmad, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Yttrium-substituted nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photoanodes for perovskite based heterojunction solar cells, *Nanoscale* 6 (2014) 1508–1514, <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR05884K>.
- [24] D.H. Kim, G.S. Han, W.M. Seong, J.W. Lee, B.J. Kim, N.G. Park, K.S. Hong, S. Lee, H.S. Jung, Niobium doping effects on TiO<sub>2</sub> mesoscopic electron transport layer-based perovskite solar cells, *ChemSusChem* 8 (2015) 2392–2398, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201403478>.
- [25] X. Yin, Y. Guo, Z. Xue, P. Xu, M. He, B. Liu, Performance enhancement of perovskite-sensitized mesoscopic solar cells using Nb-doped TiO<sub>2</sub> compact layer, *Nano Res.* 8 (2015) 1997–2003, <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-015-0711-4>.
- [26] B. Roose, K.C. Gödel, S. Pathak, A. Sadhanala, J.P. Correa-Baena, B.D. Wilts, H.J. Snaith, U. Wiesner, M. Grätzel, U. Steiner, A. Abate, Enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells through Nd-doping of mesostructure TiO<sub>2</sub>, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501868, <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201501868>.
- [27] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, first ed., Academic Press, Inc, San Diego, 1990, pp. 787–838.
- [28] C.L. Luu, Q.T. Nguyen, S.T. Ho, Synthesis and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol-gel method, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010) 015008, <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6254/1/1/015008>.
- [29] L. Glasser, H.D.B. Jenkins, Lattice energies and unit cell volumes of complex ionic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 632–638, <http://dx.doi.org/10.1021/ja992375u>.
- [30] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751–767, <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [31] B. Choudhury, A. Choudhury, Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 1112–1118, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.083>.





## Antimony Sulfide Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition using Tartaric Acid as Complexing Agent

J. Escorcia-García<sup>1</sup>, M. Domínguez-Díaz<sup>2</sup>, A. Hernández-Granados<sup>3</sup>, and H. Martínez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CONACYT-CINVESTAV del IPN, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial, Ramos Arizpe 25900, Coahuila, México.

<sup>2</sup>Instituto de Ciencias Físicas-UNAM, Av. Universidad 1001, Cuernavaca 62210, Morelos, México.

<sup>3</sup>Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-UAEM, Av. Universidad 1001, Cuernavaca 62209, Morelos, México.

*The deposition of uniform, reproducible and compact Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films were obtained by chemical bath deposition using tartaric acid as a complexing agent. It was found that the thickness of the films increases with the pH of the solution, reaching values of 130 and 170 nm for pH values of 9.5 and 10, respectively. XRD, as well as Raman analysis, showed amorphous Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films formed directly from the chemical bath, which crystallized into stibnite after a thermal treatment in N<sub>2</sub> with crystallite sizes between 31 and 39 nm. On the other hand, the optical band gap of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films decreased with an increase in pH, with values of 1.82-2.03 eV for the crystalline ones. An n-type photo-conductivity of 10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> was obtained for the heated films. The evaluation of these films for solar cell applications using CdS as the window layer gave a V<sub>oc</sub> of 656 mV and a J<sub>sc</sub> of 2.66 mA/cm<sup>2</sup> under AM1.5G radiation.*

### INTRODUCTION

In recent years the search for alternative chalcogenide materials and novel configurations of photovoltaic devices have been carried out intensively to develop a new technology of solar cells composed of abundant elements that are low-expensive, non-toxic and friendly with the environment. Among these materials one can find SnS, SnSe, PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S, and so on. Antimony sulfide (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) is a semiconductor material with interesting optoelectronic properties such as a photo-conductivity of 10<sup>-8</sup>-10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, an optical band gap, E<sub>g</sub>, of 1.5-1.8 eV, and a strong optical absorption in

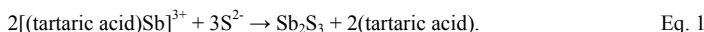
the UV-Vis region ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [1,2]. These properties have let  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  be used as absorber in the development of thin film- [1,3,4], hybrid- [5], and semiconductor-sensitized solar cells (SSSCs) [6], reaching power conversion efficiencies ( $\eta$ ) above 5% [6,7]. However, it exhibits high recombination due to its poor crystallinity and intrinsic defects [8]. This undesirable effect is more evident when chemical processes are used instead of physical ones. Nevertheless, the chemical processes such as chemical bath deposition (CBD) offer the advantages of low-temperature deposition at atmospheric pressure without expensive infrastructure. To improve the quality of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films by CBD, the researchers have investigated different metallic/sulfur sources and complexing agents [9,10]. For example, it was reported the deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films using antimony chloride and sodium thiosulfate at low temperatures [9]. The resulting  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films exhibit poor adherence that affects the performance of the solar cells. Despite this, several groups have obtained  $\eta$  values above 5% using this formulation but employing an organic hole transporting material [6]. In another work, antimony chloride, thioacetamide, and tartaric acid were used [10]. The results showed  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films with adequate optical and electrical properties. However, the resulting electrochemical cells gave very low  $\eta$  values ( $<0.05\%$ ).

In the present work, it is presented the deposition of well-adherent, homogeneous and compact  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films obtained by CBD at different conditions of pH and time of deposition using tartaric acid as complexing agent. It is reported the structural, morphological, optical and electrical properties of the resulting  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films as well as their performance into the development of thin film solar cells using CdS as *n*-type window layer.

## EXPERIMENTAL DETAILS

Corning glass slides pre-coated with a thin film of zinc sulfide (ZnS) were used as substrates. The ZnS film was used as a nucleation layer for the growth of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  material; otherwise  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  does not grow on the bare glass. Before the deposition of ZnS, the glass substrates were washed with soap, rinsed with distilled water and dilute HCl, and dried in air. Then, the ZnS was deposited using a chemical solution constituted of zinc acetate, sodium citrate, and thiourea as showed in Ref. [11]. Later, the glass substrates were immersed in the previous chemical solution during 4 h at 80 °C, giving a thickness of ~50 nm. Then, a second chemical bath was prepared to carry out the deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films onto the ZnS/glass substrates. The chemical solution was constituted of 8.3 ml of 0.1 M potassium antimony tartrate, 4 ml of 0.5 M tartaric acid, a certain amount of 12 M ammonium hydroxide to adjust the initial pH between 9 and 10, 3 ml of 1 M thioacetamide, and distilled water to complete the final volume to 80 ml. The deposition was done at 80 °C varying the time and pH, as showed in Table 1. Later the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films were heated in nitrogen to crystallize them for 30 min at 20 Torr.

In this study, tartaric acid was used as a complexing agent which forms a strong complex with antimony, having four ionized forms  $[\text{Y}]^{-1}$ ,  $[\text{Y}]^{-2}$ ,  $[\text{Y}]^{-3}$  and  $[\text{Y}]^{-4}$  [12]. The structure for the last fully ionized form  $[\text{Y}]^{-4}$  is given by  $[\text{Sb}_2(\text{d-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ . If tartaric acid is not used, a white precipitate is observed in the solution which may be associated with the formation of hydrated oxide [13]. On the other hand, it is well known that thioacetamide dissociates in intermediate compounds to produce  $\text{H}_2\text{S}$ , which in turn dissociates in aqueous solution to form the  $\text{S}^{2-}$  ions [14]. The proposed mechanism for the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  formation could be written as:



It is worth to mention that during the chemical deposition a slight decrease in the initial pH value of the solutions was observed, from 9.5-10 to 7.8-8.5, after 3 h of deposition. This may be attributed to the deprotonation of the Sb(III) complex formed with tartaric acid [13], which increases the acidity in the solution.

The solar cells (SCs) were fabricated using a CdS thin film as *n*-type window layer with a thickness of 100 nm. The deposition of the CdS thin film was done following the procedure mentioned in Ref. [1,3,9]. Once the window layer was deposited, a double-deposition of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film was done by CBD, in the same conditions given in Table 1, to assure a thickness greater than 200 nm. Then, a pair of graphite contacts were placed on the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film using acrylic paint with sizes of 0.25 cm<sup>2</sup> to complete the solar cells. Finally, the SCs were heated in N<sub>2</sub> atmosphere to promote the crystallization of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films.

**Table 1.** Experimental conditions used to grow the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by CBD.

| Sample | pH   | Time (h) | Thickness (nm) |
|--------|------|----------|----------------|
| A1     | 9.5  | 1        | 30             |
| A3     | 9.5  | 3        | 130            |
| B1     | 10.0 | 1        | 50             |
| B3     | 10.0 | 3        | 170            |

\* When the samples were heated in N<sub>2</sub> at 300 °C, it was added the label -H to identify them.

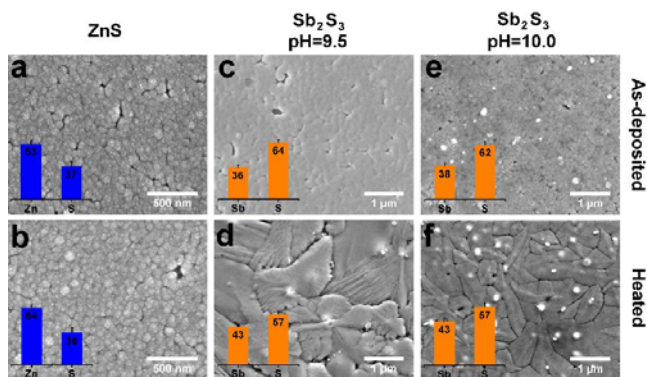
The Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films were characterized by a Field Emission SEM JEOL 7800 Prime to analyze their surface morphology. The crystallinity was analyzed with an X-ray diffractometer Bruker D8 Advance under glazing angle of 0.3° using a Cu- $\alpha$  radiation. The optical properties of the films were obtained with a UV-Vis-NIR Jasco V-670 spectrometer. The Raman analysis was done with a SENTERRA II using an Olympus microscope and a laser of 785 nm. The thickness of the films was measured with an Ambios Technology XP-200 profilometer. For the photo-conductivity measurements, a Keithley 230 programmable voltage supply coupled with a Keithley 619 multimeter and a tungsten-halogen lamp (800 W) were used. The I-V characteristics of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-based SCs were evaluated with a solar simulator, SCIENCETECH (Canada) Photovoltaic Testing System (PTS), under simulated AM1.5G solar radiation (1000 W/m<sup>2</sup>).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Morphology, crystallinity and chemical composition

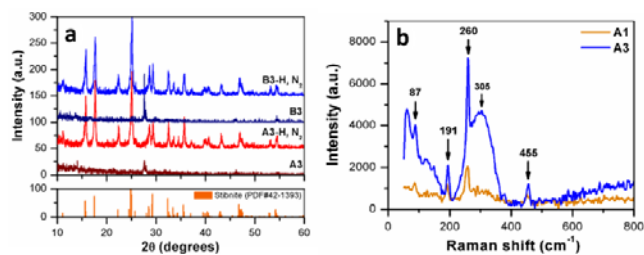
In Fig. 1a and b are shown the surface morphology of the ZnS film used to grow the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> material. ZnS does not show any significant change in morphology and chemical composition before (Fig. 1a) and after (Fig. 1b) heating in nitrogen. The average size of the particulates is about of ~ 71 nm. This indicates ZnS is stable under heating and it only serves as a nucleation layer for the grow of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films. In Fig. 1c is shown the surface morphology of the as-deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film, which was grown over the ZnS film with a pH of 9.5. The film shows a compact morphology constituted by particles with sizes of ~155 nm, which suggests that the chemical deposition is dominated by the cluster-by-cluster mechanism. The same type of morphology is observed in the film obtained at pH 10 (Fig. 1e), but the mean particle size is smaller. Moreover, it is observed some agglomerates (white particles) over the surface of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> which are identified as depositions of sulfur. EDS analysis showed a higher content of sulfur (62 %), with respect to the antimony (38%), indicating the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films are rich in sulfur. Once the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films were heated in N<sub>2</sub> (Figs. 1d and 1f), they

crystallized giving the formation of bigger grains of irregular form. In the case of the film obtained at pH 9.5, it showed grains with sizes above 1  $\mu\text{m}$  while EDS analysis indicates a loss of sulfur of 7% during the heating. The surface morphology of the heated films is compact and like that reported by chemical and physical processes [1,4,15], in which the grain sizes are between 500 nm and 1  $\mu\text{m}$ . The measurement of thickness by profilometer gives values of 30-130 nm and 50-170 nm for the samples obtained at pHs of 9.5 and 10, respectively, during 1 and 3 h of deposition.



**Figure 1.** SEM micrographs of the ZnS thin films used to grow the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films: (a) as-deposited and (b) heated at 300  $^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$ . Surface morphology of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films deposited at pH of 9.5 (c,d) and 10 (e,f) during 3 h obtained directly from the chemical bath, and after heating in  $\text{N}_2$  at 300  $^\circ\text{C}$ . Insets show the atomic composition (%) by EDS of the films.

In Fig. 2a is shown the XRD patterns of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films obtained by CBD for 3 h at different pHs. As can be seen, the as-deposited thin films obtained at both pH values, 9.5 (A3) and 10 (B3), are amorphous. It is only observed one peak at 27.6 $^\circ$ , which is due to (111) plane of the zinc blende ZnS thin film used as support for the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  film. When the films are heated in nitrogen, the films become crystalline showing different reflection peaks that resemble the stibnite mineral (PDF#42-1393). The most intense peaks were found at 15.76, 17.64, and 25.06 $^\circ$  corresponding to the (200), (120), and (310) planes, respectively. The evaluation of the crystallite size, using the Scherrer equation and the FWHM of the (120) plane at 17.52 $^\circ$ , gives crystallites of 31 and 39 nm for the films obtained at pH of 9.5 (A3-H) and 10 (B3-H).



**Figure 2.** (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films deposited at pH of 9.5 and 10 with (A3-H, B3-H) and without (A3, B3) thermal treatment in  $\text{N}_2$  at 300  $^\circ\text{C}$ .



Figure 2b shows the Raman spectra of the as-deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films obtained at pH 9.5 after 1 (A1) and 3 h (A3) of deposition. It was found four well-defined peaks at 87, 191, 260 and 455  $\text{cm}^{-1}$ . Different authors as well the information available in the RRUFF project database (<http://rruff.info/>) have reported the signals around of 191 and 260  $\text{cm}^{-1}$  as strong modes for the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  material [15,16]. The signal of 87  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , as reported in [17]. However, this phase was not detected in the XRD analysis, which could be due to a very thin film formed naturally over the surface of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . The intensity, as well as the narrowing of the peaks, are more significant in the sample A3 with respect to the sample A1, which indicates a thicker and more crystalline film. On the other hand, the broad peak observed at  $\sim 305$   $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to the second-order Raman scattering of the zinc blende ZnS given by the phonon states along X-W-L [18].

### Optical and electrical properties

The evaluation of the optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) was done through the measurements of transmittance ( $T$ ), specular reflectance ( $R$ ), thickness ( $d$ ) of the films, and using the equation of multiple reflections [19] given by  $\alpha = (1/d) \ln \{ [(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}] / 2T \}$ . In Fig. 3a is shown the optical absorption coefficient versus photon energy plots of the materials. As can be seen, all the films have  $\alpha$  values higher than  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$  in the visible region, which make them adequate for their use as absorbing materials in the solar cells. To determine the optical band gap of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films, the Tauc analysis was performed according to the following expression:

$$(ahv)^n = A(hv - E_g), \quad \text{Eq. 2}$$

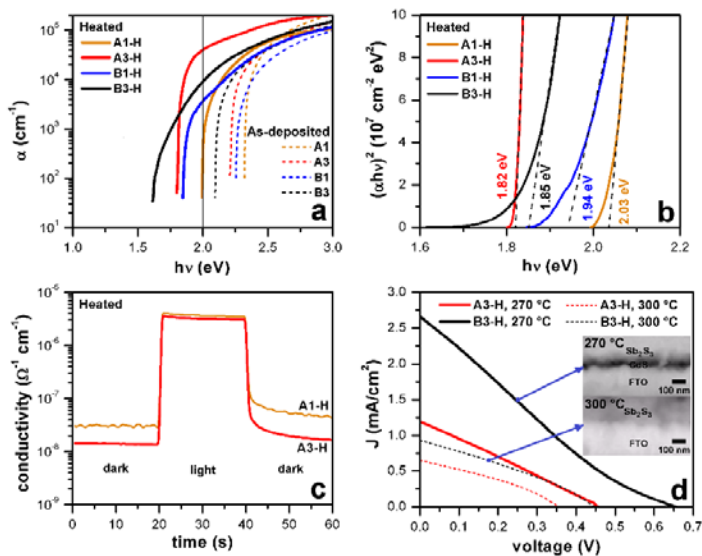
where  $E_g$  is the optical band gap of the material,  $A$  is a constant, and  $n$  represents the nature of the transition, which can be 2 or 1/2 for direct or indirect optical transitions, respectively. The fitting curve in Fig. 3b gives a good linear fit with the value of  $n = 2$ , i.e., direct optical transitions. The increase in thickness (time of deposition) decreases the  $E_g$ , from 2.03 to 1.82 eV for the films obtained at pH 9.5, and from 1.94 to 1.85 eV for those obtained at pH 10. The results for the as-deposited  $\text{S}_2\text{Sb}_3$  films showed  $E_g$  values higher than 2 eV. These are in concordance with the results obtained from the XRD and SEM analysis, since the as-deposited films are amorphous while those heated in  $\text{N}_2$  are polycrystalline having a larger crystallite size, and then a lower  $E_g$ .

Fig. 3c shows the photo-conductivity response of the heated  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films. The dark-conductivity of the films is of  $\sim 10^{-8}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , which slightly decreases with the time of deposition from  $3 \times 10^{-8}$  to  $1.5 \times 10^{-8}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  for 1 and 3 h, respectively. On the other hand, the photo-conductivity is of  $10^{-6}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , whose value kept constant independently of the thickness of the films. Furthermore, the photo-response was above 2 decades for all the films at pH 9.5. The hot-probe test gives an  $n$ -type conductivity for the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films. These values are like those obtained by physical processes such as thermal evaporation [1,16] and sputtering [20].

### Photovoltaic characteristics

In Fig. 3d is shown the photovoltaic characteristics of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -based solar cells using CdS as window layer while the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films were obtained at pHs of 9.5 and 10 for 3 h. The SCs were heated in nitrogen under two different conditions: i) 300 °C at 20 Torr, and ii) 270 °C at atmospheric pressure (670 Torr). The solar cells heated at 300 °C exhibited shallow values of open circuit voltage,  $V_{oc}$ , and short circuit current density,  $J_{sc}$ , as showed in Table 2. However, the SCs heated at 270 °C showed a better

performance giving a  $V_{oc}$  of 656 mV, a  $J_{sc}$  of 2.66 mA/cm<sup>2</sup>, and a power conversion efficiency of 0.37%. To understand the reason why the SCs heated at 270 °C are better than those at 300 °C, SEM analysis along the interface of the CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction was performed (insets in Fig. 3d). The results showed a detriment of the CdS layer that conforms the CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction in the SCs obtained at 300 °C. However, EDS analysis indicates the presence of Cd along the interface. Contrary, this interface was well-defined in the SCs obtained at 270 °C. The detriment of the CdS at 300 °C could be due to diffusion of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> along the CdS, producing an alloying constituted by Cd-Sb-S, in a similar way to the formation of the CdTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> alloy at the interface in the CdS/CdTe solar cells [21].



**Figure 3.** (a) Absorption coefficient and (b) Tauc plots of the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films deposited at pH of 9.5(A) and 10 (B), with and without thermal treatment in N<sub>2</sub> at 300 °C. (c) Photo-conductivity response of the heated Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films obtained at pH 9.5 and different times of deposition from 1 to 3 h. (d) Evaluation of the CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction solar cells under AM1.5G solar radiation. Inset in figure d shows the cross-section obtained by HRSEM of the CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunctions heated at 270 and 300 °C; the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film was obtained at pH 10 during 3 h of deposition (B3-H).

**Table 2.** Photovoltaic characteristics of the CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cells under AM1.5G solar radiation.

| Device                                    | $T_{annealing}$<br>(°C) | $V_{oc}$<br>(mV) | $J_{sc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $FF$ | $\eta$<br>(%) |
|---|-------------------------|------------------|-----------------------------------|------|---------------|
| CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (A3-H) | 270                     | 456              | 1.19                              | 0.26 | 0.14          |
|   | 300                     | 351              | 0.65                              | 0.33 | 0.08          |
| CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (B3-H) | 270                     | 656              | 2.66                              | 0.21 | 0.37          |
|   | 300                     | 446              | 0.93                              | 0.31 | 0.13          |

## CONCLUSIONS

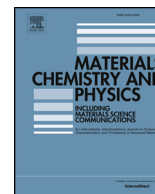
This work presented the deposition of uniform and well-adherent antimony sulfide thin films by chemical bath deposition using tartaric acid as a complexing agent. The thickness of the resulting films increased with time of deposition and pH of the chemical solution. Also, the as-deposited films at pH 10 revealed a more compact morphology. The Raman and XRD analysis showed the deposition of amorphous  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films, which crystallized into the mineral stibnite after heating in nitrogen. Furthermore, the optical band gap of the films depended on the pH and annealing treatment, reaching values of 1.82 – 2.03 eV for the crystalline films. The heated  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films showed an *n*-type photo-conductivity of  $10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . The evaluation of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -based solar cells gives  $V_{oc}$  values above 600 mV but with low values of  $J_{sc}$ . To have better  $J_{sc}$  values, it is necessary to improve the crystallinity as well as the photo-conductivity of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films to produce a higher photo-generated current density and avoid the detriment of the CdS layer.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank M.C. José Campos from IER-UNAM for the I-V records of the solar cells. We also acknowledge M.C. Martha Elena Rivas Aguilar and M.C. Sergio Rodríguez Arias from CINVESTAV-Salttillo for the HRSEM and XRD measurements. J.E.G also acknowledges the support given by CONACYT.

## REFERENCES

1. J. Escorcía-García, M.T.S. Nair, and P.K. Nair, *Thin Solid Films* **569**, 28-34 (2014).
2. O. Madelung, *Data in Science Technology: Semiconductors Other Than Group IV Elements and III-V Compounds* (Springer-Verlag, Berlin, 1992) p. 64.
3. R. González-Lúa, J. Escorcía García, D. Pérez-Martínez, M.T.S. Nair, J. Campos, and P.K. Nair, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4**, Q3-Q16 (2015).
4. S. Qiao, J. Liu, Z.Q. Li, S.F. Wang, and G.S. Fu, *Opt. Express* **25**, 19583-19594 (2017).
5. X. Ma, J. Zhong, M. Li, J. Chen, Y. Zhang, S. Wu, X. Gao, X. Lu, J.-M. Liu, and H. Liu, *Solar Energy* **133**, 103-110 (2016).
6. S.-J. Moon, Y. Itzhaik, J.-H. Yum, S.M. Zakeeruddin, G. Hodes, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1524-1527 (2010).
7. L. Zheng, K. Jiang, J. Huang, Y. Zhang, B. Bao, X. Zhao, H. Wang, B. Guan, L.M. Yang, and Y. Song, *J. Mater. Chem. A* **5**, 4791-4796 (2017).
8. A. Dargat, D. Mencaraglat, C. Longeaud, T.J. Savenije, B. O'Regan, S. Bourdais, T. Muto, B. Delatouche, and G. Dennler, *J. Phys. Chem. C* **117**, 20525-20530 (2013).
9. S. Messina, M.T.S. Nair, and P.K. Nair, *Thin Solid Films* **515**, 5777 (2007).
10. R.S. Mane and C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **78**, 385-392 (2002).
11. J. Cheng, D.B. Fan, H. Wang, B.W. Liu, Y.C. Zhang, and H. Yan, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 656-679 (2003).
12. S.R. Gadakh and C.H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.* **78**, 367 (2002).
13. R. K. Iyer, S.G. Deshpande, and G.S. Rao, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3351-3356 (1972).
14. R.S. Mane and C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **82**, 347 (2003).
15. R.G. Avilez-García, C.A. Meza-Avenidaño, M. Pal, F. Paraguay, and N.R. Mathews, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **44**, 91-100 (2016).
16. R.G. Sotelo-Marquina, T.G. Sanchez, N.R. Mathews, and X. Mathew, *Mater. Res. Bull.* **90**, 285-294 (2017).
17. R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, L. Repenne, H. Roussel, E. Kärber, E. Appert, M. Krunks, and V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **121**, 9672-9680 (2017).
18. Y.C. Cheng, C.Q. Jin, F. Gao, X.L. Wu, W. Zhong, S.H. Li, and P.K. Chu, *J. Appl. Phys.* **106**, 123505 (2009).
19. D.K. Schröder, *Semiconductor Metal and Device Characterization* (Wiley, New York, 1990) p. 597.
20. M.I. Medina-Montes, Z. Montiel-González, N.R. Mathews, and X. Mathew, *J. Phys. Chem. Solids* **111**, 182-189 (2017).
21. M. Hädrich, C. Kraft, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Löffler, and W. Witthuhn, *Phys. Status Solidi C* **6**, 1257 (2009).

Sulfurization of hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and anatase TiO<sub>2</sub> by annealing in H<sub>2</sub>SWoo Jung Shin<sup>a,\*\*</sup>, Araceli Hernández Granados<sup>c,d</sup>, Wen-Hsi Huang<sup>a</sup>, Hailin Hu<sup>c</sup>, Meng Tao<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> School for Engineering of Matter, Transport and Energy, Arizona State University, Tempe, AZ, 85287, USA<sup>b</sup> School of Electrical, Computer and Energy Engineering, Arizona State University, Tempe, AZ, 85287, USA<sup>c</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos, 62580, Mexico<sup>d</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Cuernavaca, Morelos, 62209, Mexico

## HIGHLIGHTS

- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> films were annealed in H<sub>2</sub>S to study the effect of sulfurization.
- A 1- $\mu$ m  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film was transformed into FeS<sub>2</sub> after annealing at 450 °C for 3 h.
- A 1- $\mu$ m TiO<sub>2</sub> film was transformed into TiS<sub>2</sub> after annealing at 700 °C for 3 h.
- Sulfurized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> films were composed of multiple phases.
- The presence of a single-phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>S<sub>x</sub> and TiO<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> were not observed.

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Anatase TiO<sub>2</sub>  
 Sulfurization  
 H<sub>2</sub>S

## ABSTRACT

Spray-deposited hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and spin-coated anatase TiO<sub>2</sub> thin films were annealed under H<sub>2</sub>S in order to investigate the effect of sulfurization by H<sub>2</sub>S. Sulfurized films were characterized using UV–vis spectrophotometry, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, field-emission scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Sulfurized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> films are composed of multiple phases. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film undergoes phase transformation from hematite into a mixture of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and pyrrhotite (FeS<sub>2</sub>) at annealing temperatures above 250 °C. At 450 °C  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is fully transformed into pyrite (FeS<sub>2</sub>). The TiO<sub>2</sub> film transforms into a mixture of TiO<sub>2</sub> and TiS<sub>2</sub>. TiS<sub>2</sub> formation begins at temperatures above 550 °C. At 700 °C, TiO<sub>2</sub> is completely transformed into TiS<sub>2</sub>.

## 1. Introduction

Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and anatase TiO<sub>2</sub> have received growing interests for solar energy applications such as solar water splitting [1–4] and photovoltaic solar cells [5–8]. They are nontoxic, low-cost, earth-abundant, and environmentally-friendly, which are necessary properties for mass production of their devices for solar energy conversion. However, the realized solar energy conversion efficiencies from devices based on these materials have been insufficient due to a number of issues, such as poor light absorption, short lifetime of photo-excited charge carriers, and large bandgaps [9]. On the other hand, pyrite FeS<sub>2</sub> and titanium disulfide TiS<sub>2</sub> have demonstrated promising properties for applications in photovoltaic solar cells [10] and solar water splitting [11]. FeS<sub>2</sub> has a smaller bandgap (0.95 eV indirect), high absorption coefficient ( $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$  for  $h\nu > 1.3 \text{ eV}$ ), and sufficient minority carrier diffusion length (100–1000 nm) [12]. FeS<sub>2</sub> solar cells have

demonstrated a high quantum efficiency of 90% and a high photocurrent of 42 mA·cm<sup>-2</sup> [10]. In solar water splitting, it possesses excellent stability against photo-corrosion in comparison with other chalcogenide semiconductors (e.g. CdS or CdSe) [11]. For TiS<sub>2</sub>, Hall and thermoelectric power measurements suggest that TiS<sub>2</sub> is a semiconductor [13]. TiS<sub>2</sub> has recently been used as the charge transport layer in perovskite solar cells, resulting in a high cell efficiency of 17.37% because of its high carrier mobility and conductivity [14].

It is well known that for a highly-efficient solar cell, a direct bandgap around 1.4 eV is highly desirable. For solar water splitting, the optimum bandgap is about 1.7 eV direct. A major disadvantage of TiO<sub>2</sub> is that it is a semiconductor with a wide bandgap of 3.2 eV and thus can only utilize the ultraviolet (UV) portion of the solar spectrum below 388 nm. That portion of the solar spectrum makes up just 4–5% of the energy from sunlight.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has a slightly-lower bandgap of 2.1 eV which theoretically allows the utilization of approximately 40% of the

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [wshin4@asu.edu](mailto:wshin4@asu.edu) (W.J. Shin), [meng.tao@asu.edu](mailto:meng.tao@asu.edu) (M. Tao).<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.008>

Received 14 November 2017; Received in revised form 28 September 2018; Accepted 5 October 2018

Available online 06 October 2018

0254-0584/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

solar spectrum [15]. Therefore, narrowing the bandgap of these semiconductors to increase visible and infrared (IR) light absorption is crucial to advancing their applications in solar energy conversion.

Alloying or doping, i.e. the introduction of a third element into binary  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ , is a common approach to extend the absorption edge into the visible and IR region. In the past decade, cationic doping in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  has been extensively studied both experimentally and theoretically [16–21], while there are few studies involving anionic doping in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Most of those doping studies aimed to provide extra charge carriers to the material. Only the studies of isovalent substitutional doping by Al attempted to modify the bandgap [22], but no significant change in bandgap was achieved. The experimental studies of N-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  found an indirect bandgap of 1.96 eV indicating that N doping barely changes the bandgap of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [23]. To our knowledge, anionic isovalent doping in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  has not been reported. On the other hand, various transition metals, such as Fe, Cr, Co, Mo, and V, have been employed to tune the electronic structure of  $\text{TiO}_2$  [24–27]. However, introducing a second cation into  $\text{TiO}_2$  can result in thermal instability and an increase in recombination centers for photo-excited charge carriers by the localized d-states of the transition metal which are deep in the bandgap of  $\text{TiO}_2$  [28]. Anionic doping, such as C [29], N [30], and S [31], is more effective in modifying the electronic structure and extending the absorption edge into the visible region. They do not act as recombination centers as they introduce states near the valence band edge [32]. Since their valence electrons (i.e. N 2p, S 3p, and C 2p) have energy higher than that of the O 2p orbital, a higher valence band can be formed in place of the pure O 2p band resulting in a decrease in the bandgap [33].

First-principles studies suggested that substitution of oxygen atoms by sulfur may contribute to bandgap narrowing in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [34] and  $\text{TiO}_2$  [31]. Different methods have been used to prepare S-doped  $\text{TiO}_2$  such as sol gel [35–37], oxidation of  $\text{TiS}_2$  [38], ion implantation [39], and hydrothermal synthesis [40], but no significant bandgap narrowing was reported. In this paper, we report our studies on anionic doping in hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and anatase  $\text{TiO}_2$  thin films by annealing them in  $\text{H}_2\text{S}$  atmosphere. When annealed at relatively low temperatures, we found that sulfurization of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  results in co-existence of multiple phases in the films, instead of a single phase of oxysulfide. At high temperature above 450 °C,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is fully transformed into  $\text{FeS}_2$ . At 700 °C,  $\text{TiO}_2$  is completely transformed into  $\text{TiS}_2$ .

## 2. Experimental

### 2.1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2$ thin film synthesis

Hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  thin films were synthesized by open-air spray deposition for its versatility, simplicity, low cost, and high throughput. The substrates used in this work were soda lime glass slides. Prior to deposition, substrates were ultrasonically cleaned with acetone and deionized water, respectively. The precursor solution for spray deposition was a 0.1 M aqueous solution of  $\text{FeCl}_3$  from Alfa Aesar. Pulsed spray deposition was employed with 10 s on cycle and 50 s off cycle, which reduces the fluctuations in substrate temperature and provides ample time for solvent evaporation. Deposition parameters such as solution flow rate, carrier gas flow rate, and distance between spray nozzle and substrate were optimized to obtain hematite films with uniform thickness across the entire substrate. The process parameters for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film deposition are listed in Table 1.

Anatase  $\text{TiO}_2$  thin films were prepared on quartz substrates by a sol-gel method under acidic conditions. Prior to deposition, substrates were ultrasonically cleaned with acetone and deionized water, respectively. The  $\text{TiO}_2$  sol-gel precursor was synthesized by mixing 1.5 mL of Ti isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  or TTIP, 97%), 3 mL of acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99.9%), and 3 mL of ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99.9%). This solution was added into a solution of 0.45 g of polyvinylpyrrolidone ( $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  or PVP,  $M_w \sim 1,300,000$ ) in 7.5 mL of ethanol. The TTIP

**Table 1**

Process parameters for optimized  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film deposition by pulsed spray pyrolysis.

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Nozzle-substrate distance | 15 cm      |
| Solution flow rate        | 1 ml/cycle |
| Carrier gas               | air        |
| Atomization pressure      | 60 Pa      |
| Substrate temperature     | 500 °C     |

and PVP were purchased from Sigma Aldrich and the acetic acid and ethanol from J. T. Baker. The final solution was stirred for 1 h using a similar procedure reported by Li et al. [41]. The obtained sol-gel had a light-yellow color and it was spin coated at 2000 rpm onto the quartz substrates. After spin coating, the substrates were dried at 120 °C for 30 min and then annealed at 500 °C for 1 h to form anatase  $\text{TiO}_2$ .

### 2.2. Sulfurization and characterization of sulfurized films

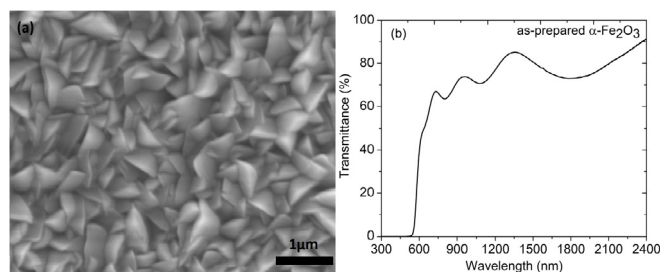
The as-prepared hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and anatase  $\text{TiO}_2$  thin films were sulfurized in a quartz-tube furnace using different temperatures, times, and  $\text{H}_2\text{S}$  pressures. Prior to sulfurization, the furnace was pumped down to  $1 \times 10^{-6}$  torr, and gaseous  $\text{H}_2\text{S}$  was introduced after a desired temperature was reached. The  $\text{H}_2\text{S}$  backfill into the furnace was controlled with a needle valve until a desired pressure was obtained. A capacitance manometer from Setra (Model 730) was used to monitor the  $\text{H}_2\text{S}$  pressure in the furnace.

After sulfurization, the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  films were characterized with various analytical techniques. Optical properties of the films were derived from transmittance and reflectance spectra obtained using a UV-vis spectrophotometer (JASCO V-670) equipped with an integrated sphere. Structural properties of the films were studied with a high-resolution X-ray diffractometer (XRD, PANalytical X'Pert PRO MRD) using  $\text{Cu K}\alpha$  (1.54 Å) radiation. Structural properties were also characterized with a Raman spectroscope in backscattering configuration using an  $\text{Ar}^+$  ion laser (514.5 nm) and a high-power near infrared laser (785 nm) as the excitation sources. Film morphology and elemental composition were analyzed using a field-emission scanning electron microscope (SEM, Hitachi S4700) equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Sulfurization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films

Fig. 1 shows a SEM micrograph and the total transmittance spectrum of a spray-deposited  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film on a soda lime glass substrate. The as-prepared  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film is approximately 60% transparent in the visible region, and highly transparent in the IR region. The SEM micrograph shows that the as-prepared film has pyramid-shaped grains with a grain size of approximately 300 nm. The thickness of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film is about 1  $\mu\text{m}$ . The optical bandgap of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is evaluated from



**Fig. 1.** (a) Morphology by SEM and (b) transmittance spectrum by spectrophotometry of as-prepared  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



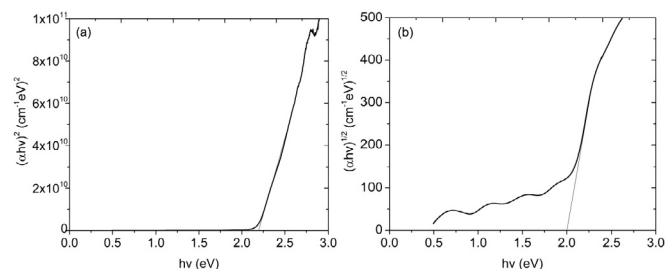


Fig. 2. (a) Direct and (b) indirect bandgap calculations of a spray-deposited  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  film using Tauc's plots.

the transmittance spectrum using the Tauc relation:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

where  $h\nu$  is the photon energy,  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $C$  is a constant,  $E_g$  is the bandgap of the material, and  $n$  is a constant that depends on the type of transition. For  $n = 1/2$ ,  $E_g$  in Eq. (1) is a direct bandgap transition, while  $n = 2$  is an indirect bandgap transition. The bandgap is estimated from the intercept of the linear portion of the  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  or  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  plots on the  $h\nu$  axis as shown in Fig. 2. The estimated bandgap of as-prepared  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is 2.2 eV for direct transition and 2.0 eV for indirect transition. Fig. 2 also suggests that the bandgap of spray-deposited  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is more likely direct, as Fig. 2(a) displays a nice linear portion with a clear intercept with the  $h\nu$  axis.

The crystal structure of a spray-deposited  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  film was confirmed by XRD as shown in Fig. 3. All the peaks coincide with those of hematite, with a preferred crystal orientation along the (104) direction. Peaks associated to other phases of Fe oxides such as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), or goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) are not observed.

As-prepared  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films were sulfurized in a tube furnace at various temperatures ranging from 300 °C to 450 °C under 10 torr of  $\text{H}_2\text{S}$  for 30 min. The thickness of all the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films was 1  $\mu\text{m}$ . As shown in Fig. 4(a), the transmittance of the sulfurized hematite films decreases with annealing temperature between 300 °C and 450 °C. More importantly, while the transmittance decreases, the absorption edge doesn't shift suggesting little change in the bandgap. At 450 °C, the hematite film becomes totally opaque in the entire wavelength range measured (300–2400 nm). XRD spectrum of the sample sulfurized at 450 °C for 30 min is shown in Fig. 5(a). It reveals that the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  film undergoes phase transformation from hematite into a mixture of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and pyrrhotite ( $\text{FeS}$ ) phases. The decrease in

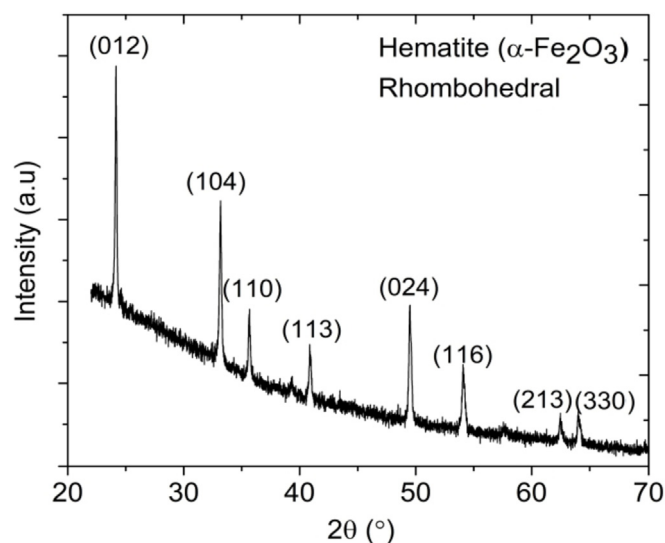


Fig. 3. XRD pattern of a spray-deposited  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  film.

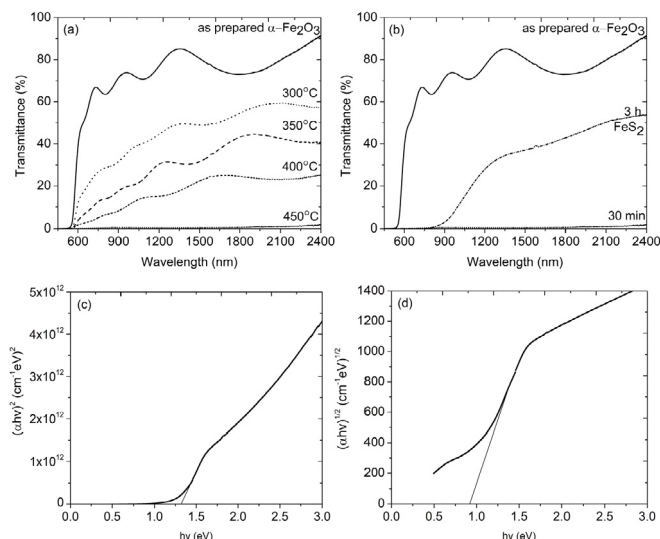


Fig. 4. Transmittance spectra of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  after sulfurization at (a) different temperatures and (b) at 450 °C for different times. (c) Direct and (d) indirect bandgap calculations for  $\text{FeS}_2$  from (b) using Tauc's plots.

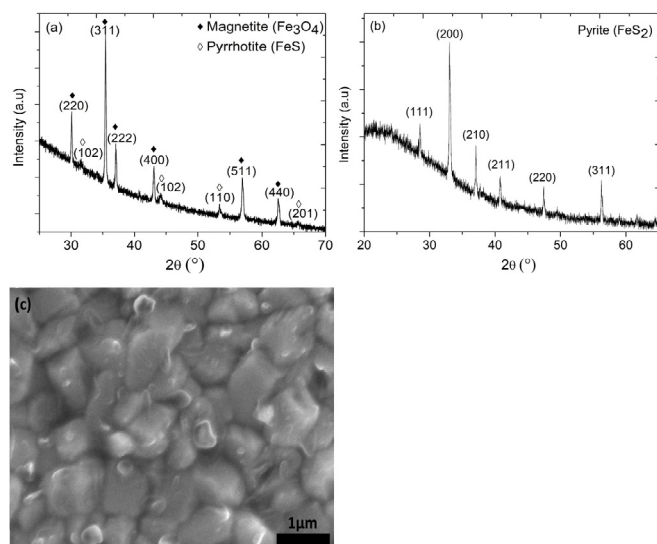


Fig. 5. XRD patterns of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  after sulfurization at 450 °C (a) for 30 min and (b) for 3 h. (c) Surface morphology of  $\text{FeS}_2$  from Fig. 4(b).

transmittance is likely caused by the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase which is semi-metallic and opaque in nature. It is suggested that the surface of the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  grains in Fig. 1(a) after sulfurization transforms into  $\text{FeS}$  while the core of the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  grains changes into  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . This hypothesis is supported by annealing the sample in  $\text{H}_2\text{S}$  at 450 °C for 3 h. The hematite film is completely transformed into  $\text{FeS}_2$  as shown in Fig. 5(b). The transmittance spectrum indicates that  $\text{FeS}_2$  film has a low transmittance in the range of 30–40%. The bandgap of  $\text{FeS}_2$  is estimated to be 1.3 eV for direct transition and 0.93 eV for indirect transition as shown in Fig. 4(c) and (d). Fig. 5(c) shows the morphology of  $\text{FeS}_2$ . The grains of  $\text{FeS}_2$  are about 1  $\mu\text{m}$  in size, and they have irregular shapes.

Fig. 6 shows SEM cross section image of as-prepared and sulfurized  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films at various temperatures and times. Up to 350 °C, there is little change in morphology (Fig. 6(b)). At 450 °C, distinctive morphological changes are observed (Fig. 6(c)). The morphological changes are related to formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeS}$  phases as revealed by XRD (Fig. 5(a)). When annealed at 450 °C for 3 h,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is completely transformed into  $\text{FeS}_2$ , and further morphological changes are observed (Fig. 6(d)). For all the sulfurization conditions studied, the films have

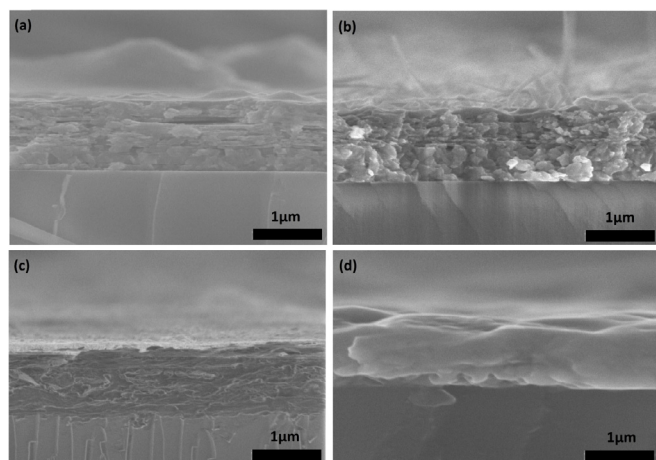


Fig. 6. SEM cross section images of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  after sulfurization at (a) as-prepared, (b) 350 °C for 1 h, (c) 450 °C for 1 h, and (d) 450 °C for 3 h.

good adherence to the substrate.

Table 2 lists the resistivity of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films after sulfurization under different conditions. Sheet resistance of as-prepared  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was not measurable using a four-point probe indicating that  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is extremely resistive. As sulfurization temperature increases from 300 °C to 450 °C, the resistivity of the film decreases from 7.1  $\Omega$ -cm to 0.0045  $\Omega$ -cm. The latter is likely due to the formation of semi-metallic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  $\text{FeS}_2$  films show p-type conductivity with a resistivity of 3.2  $\Omega$ -cm.

Since  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  underwent phase transformation when annealed in a S-rich O-deficient environment, re-oxidation of  $\text{FeS}_2$  by annealing it in a S-deficient O-rich environment was performed to investigate its effect on  $\text{FeS}_2$ . Fig. 7 depicts the transmittance spectra of  $\text{FeS}_2$  films after annealing in air at various temperatures and times. The transmittance of  $\text{FeS}_2$  increases gradually with temperature and the absorption edge of  $\text{FeS}_2$  near 900 nm becomes sharper as the annealing temperature increases from 300 °C to 400 °C, as shown in Fig. 7(a). However, the absorption edge doesn't move indicating that the bandgap doesn't change. The annealing time was fixed to 1 h for this set of experiments. In the next set of experiments, the annealing temperature was fixed to 400 °C while the annealing time was varied from 1 h to 4 h. As shown in Fig. 7(b), the absorption edge of  $\text{FeS}_2$  changes slightly to a shorter wavelength when the annealing time increases from 1 h to 2 h. For annealing times longer than 3 h, there is a sudden change in absorption edge from 900 nm for  $\text{FeS}_2$  to 520 nm for  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  indicating the sudden appearance of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  within the film between 2 h and 3 h. Therefore, there is no Fe oxysulfide formed during re-oxidation, neither  $\text{FeO}_x\text{S}_{2-x}$  nor  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{S}_x$ . After 4 h of annealing,  $\text{FeS}_2$  is fully oxidized back to  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.2. Sulfurization of $\text{TiO}_2$ thin films

Fig. 8 shows the total transmittance spectrum of a sol-gel synthesized anatase  $\text{TiO}_2$  film on a quartz substrate. As-prepared  $\text{TiO}_2$  is over 90% transparent over a broad wavelength range and shows a sharp absorption edge near 370 nm. The thickness of the  $\text{TiO}_2$  film is about 1  $\mu\text{m}$ . The optical bandgap of  $\text{TiO}_2$  is evaluated from the transmittance spectrum using the Tauc's relation as shown in Fig. 9. The estimated bandgap of as-prepared  $\text{TiO}_2$  is 3.55 eV for direct transition and 3.2 eV

Table 2

Resistivity of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films after sulfurization under different conditions.

| Sulfurization conditions    | 300 °C<br>30 m | 350 °C<br>30 m | 400 °C<br>30 m | 450 °C<br>30 m | 450 °C 1 h<br>30 m |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| Resistivity ( $\Omega$ -cm) | 7.1            | 0.12           | 0.037          | 0.0045         | 3.2                |

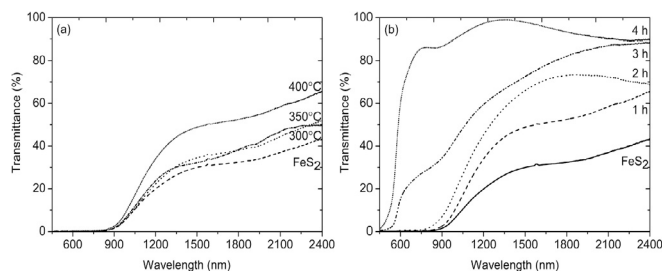


Fig. 7. Transmittance spectra of  $\text{FeS}_2$  after annealing in air (a) at different temperatures and (b) at 400 °C for different times.

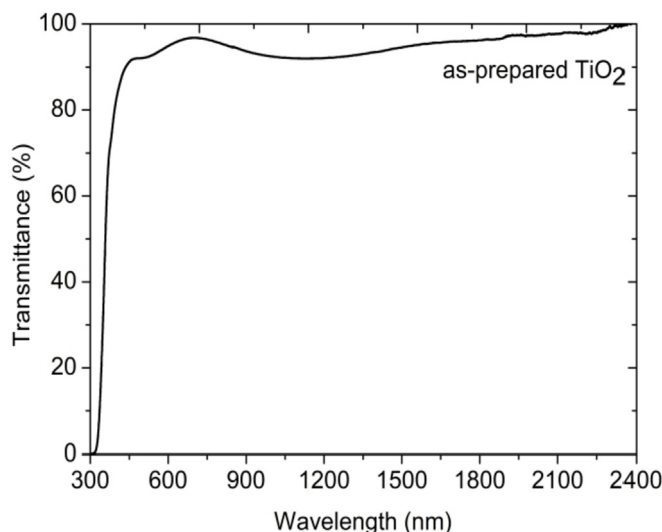


Fig. 8. Transmittance spectrum by spectrophotometry of sol-gel synthesized  $\text{TiO}_2$ .

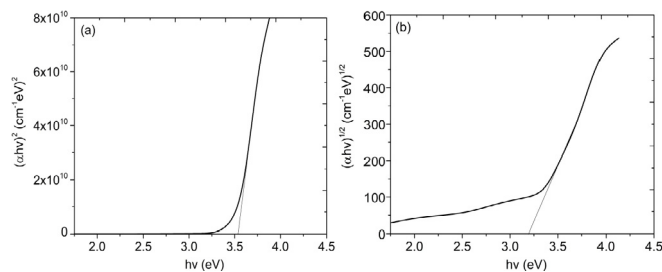


Fig. 9. (a) Direct and (b) indirect bandgap calculations of a sol-gel synthesized  $\text{TiO}_2$  film using Tauc's plots.

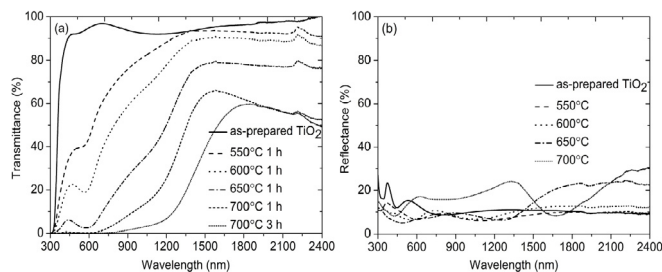


Fig. 10. (a) Transmittance and (b) reflectance spectra of anatase  $\text{TiO}_2$  after sulfurization at different temperatures and times.

for indirect transition. The transmittance spectrum also suggests that the bandgap of sol-gel synthesized  $\text{TiO}_2$  is direct.

As-prepared  $\text{TiO}_2$  films were annealed at temperatures between 550 °C and 700 °C under 10 torr of  $\text{H}_2\text{S}$  for 1 h. Fig. 10 compares the

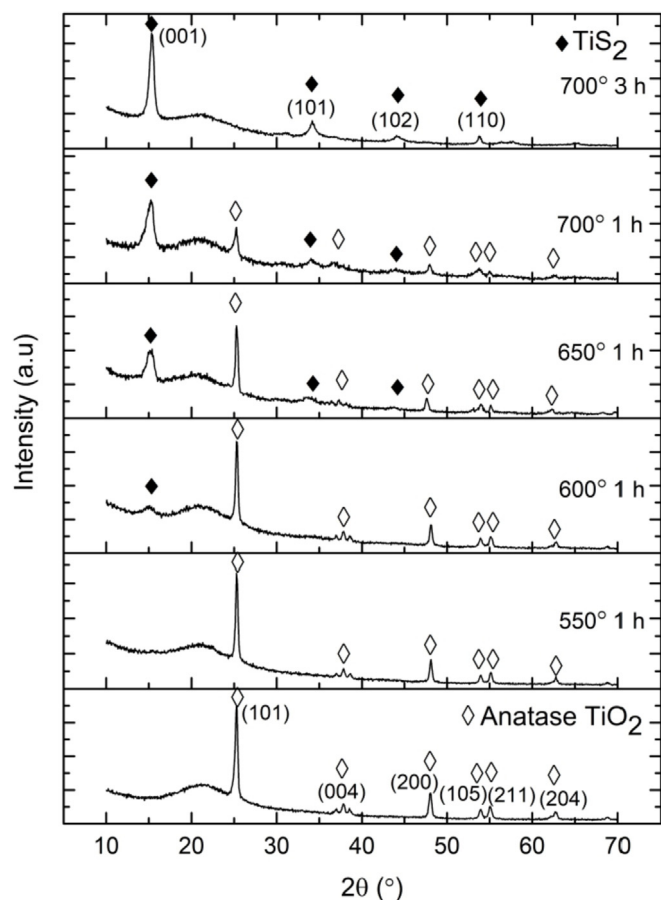


Fig. 11. XRD patterns of anatase TiO<sub>2</sub> films after sulfurization at different temperatures and times.

transmittance and reflectance spectra of anatase TiO<sub>2</sub> after annealing in H<sub>2</sub>S. Anatase TiO<sub>2</sub> is more stable than  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during sulfurization at higher temperatures. While  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films undergo phase transformation to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeS at a relatively-low temperature of 250 °C, TiO<sub>2</sub> is stable up to 500 °C as shown in Fig. 10(a). However, starting at 550 °C, a new absorption edge at higher wavelengths between 650 nm and 1200 nm appears indicating a changing bandgap to the lower energy range. As the sulfurization temperature increases, the transmittance of TiO<sub>2</sub> gradually decreases while the absorption edge continues to shift towards lower energy. The relatively-small changes in reflectance for the same samples as shown in Fig. 10(b) suggest that the decrease in transmittance is due to absorption.

The XRD patterns of as-prepared and H<sub>2</sub>S-annealed TiO<sub>2</sub> films reveal the exclusive presence of anatase TiO<sub>2</sub> up to 550 °C (Fig. 11). No diffraction peaks from other TiO<sub>2</sub> phases such as rutile and brookite or Ti sulfide phases such as TiS<sub>2</sub> are detectable at 550 °C. Anatase TiO<sub>2</sub> starts to transform into TiS<sub>2</sub> at 600 °C when TiS<sub>2</sub> diffraction peaks starts to appear in XRD. As the annealing temperature increases, the intensity of TiO<sub>2</sub> diffraction peaks decreases gradually, indicating a loss of anatase TiO<sub>2</sub>. In contrast, the intensity of TiS<sub>2</sub> peaks increases as the annealing temperature increases. When anatase TiO<sub>2</sub> is annealed at 700 °C for 3 h, it completely transforms into TiS<sub>2</sub> and there is no TiO<sub>2</sub> diffraction peak observed. Between 600 °C and 700 °C, there co-exist two phases, TiO<sub>2</sub> and TiS<sub>2</sub>.

In order to investigate possible incorporation of S atoms into the anatase TiO<sub>2</sub> lattice, the lattice parameters as well as crystallite sizes of the sulfurized samples were evaluated. If O atoms in the TiO<sub>2</sub> lattice are replaced by S atoms which have a larger radius, the lattice parameters should show slight increase along all three directions (*a*, *b*, and *c* axes). Lattice parameters were calculated using the relationship between

Table 3

Lattice parameters of anatase TiO<sub>2</sub> films after sulfurization at different temperatures.

| Annealing temperature | Lattice parameters               |
|-----------------------|----------------------------------|
| 550 °C                | a = b = 3.78801 Å, c = 9.57403 Å |
| 600 °C                | a = b = 3.78848 Å, c = 9.57457 Å |
| 650 °C                | a = b = 3.78771 Å, c = 9.57328 Å |

Bragg's law and crystal geometry for the tetragonal structure as shown below:

$$d_{(hkl)} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (2)$$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (3)$$

The calculated lattice parameters of as-prepared TiO<sub>2</sub> are a = b = 3.78784 Å and c = 9.57356 Å. Lattice parameters of TiO<sub>2</sub> films after sulfurization at different temperatures are shown in Table 3. Sulfurization doesn't show noticeable increase in lattice parameters indicating no presence of a single-phase Ti oxysulfide (TiO<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub>) after sulfurization.

In addition to lattice parameters, the crystallite size before and after sulfurization was estimated by applying the Debye-Scherrer equation to the full width at half maximum (FWHM) of the (101) peak of anatase TiO<sub>2</sub>:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (4)$$

where D is the average crystallite size in angstrom, K is a constant which is taken as 0.89,  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation (Cu K $\alpha$ , 0.15406 nm),  $\beta$  is the corrected FWHM after subtraction of equipment broadening, and  $\theta$  is the diffraction angle. As shown in Table 4, samples annealed below 600 °C in H<sub>2</sub>S show slight peak broadening as compared to the as-prepared sample. The average crystallite size increases from 32 nm to 39 nm as the sulfurization temperature increases from room temperature to 600 °C. It is expected that as the annealing temperature increases, the crystallites grow in size. At 650 °C, the crystallite size decreases to 30.5 nm. Fig. 11 suggests that the second phase, TiS<sub>2</sub>, forms between 600 °C and 650 °C. It is speculated that the formation of the second phase is at the expense of the anatase TiO<sub>2</sub> phase.

Raman spectroscopy was employed to obtain more information about the microstructure of as-prepared and sulfurized TiO<sub>2</sub> films. Fig. 12(a) shows the Raman spectra of as-prepared and sulfurized TiO<sub>2</sub>. The observed peaks at 151, 404, 513, and 634 cm<sup>-1</sup> are attributed to the anatase phase and anatase is the only phase present in as-prepared TiO<sub>2</sub>. There are no detectable peaks from other Ti phases such as rutile or brookite in as-prepared TiO<sub>2</sub>. After 600 °C annealing in H<sub>2</sub>S, peaks at 227 and 335 cm<sup>-1</sup> start to appear which are attributed to the TiS<sub>2</sub> phase. As the annealing temperature increases to 650 °C, the peaks related to TiS<sub>2</sub> become stronger while the peaks related to anatase TiO<sub>2</sub> become weaker. The 151 cm<sup>-1</sup> peak of anatase TiO<sub>2</sub> for samples annealed at different temperatures is compared in Fig. 12(b). The position of the 151 cm<sup>-1</sup> peak shifts slightly to a higher wavenumber as the annealing temperature increases. In general, lighter atoms vibrate at higher frequencies. Therefore, if a single-phase TiO<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> exists within

Table 4

Crystallite size of anatase TiO<sub>2</sub> films after sulfurization at different temperatures.

| Annealing temperature | FWHM (°) | Crystallite size (nm) |
|-----------------------|----------|-----------------------|
| As-prepared           | 0.350    | 32.3                  |
| 550 °C                | 0.327    | 34.4                  |
| 600 °C                | 0.294    | 39.8                  |
| 650 °C                | 0.360    | 30.5                  |



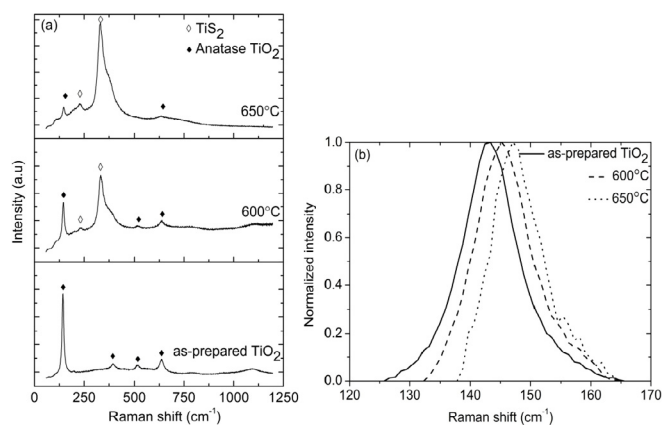


Fig. 12. (a) Raman spectra of anatase TiO<sub>2</sub> after sulfurization at different temperatures for 1 h and (b) comparison of the 151 cm<sup>-1</sup> peak at different temperatures.

the film, the peak should shift to a lower wavenumber since S atoms are heavier than O atoms. Peak shifting to a higher wavenumber by sulfurization is probably caused by structural stress introduced by the presence of the second phase, TiS<sub>2</sub>.

EDX was employed to determine the S content within the sulfurized TiO<sub>2</sub> film. As shown in Fig. 13, EDX spectra show peaks at 0.525 keV, 2.306 keV, and 4.507 keV which correspond to K $\alpha$  peaks of O, S, and Ti atoms, respectively. Table 5 indicates that the atomic percentage of S content gradually increases as the temperature increases. It is noted

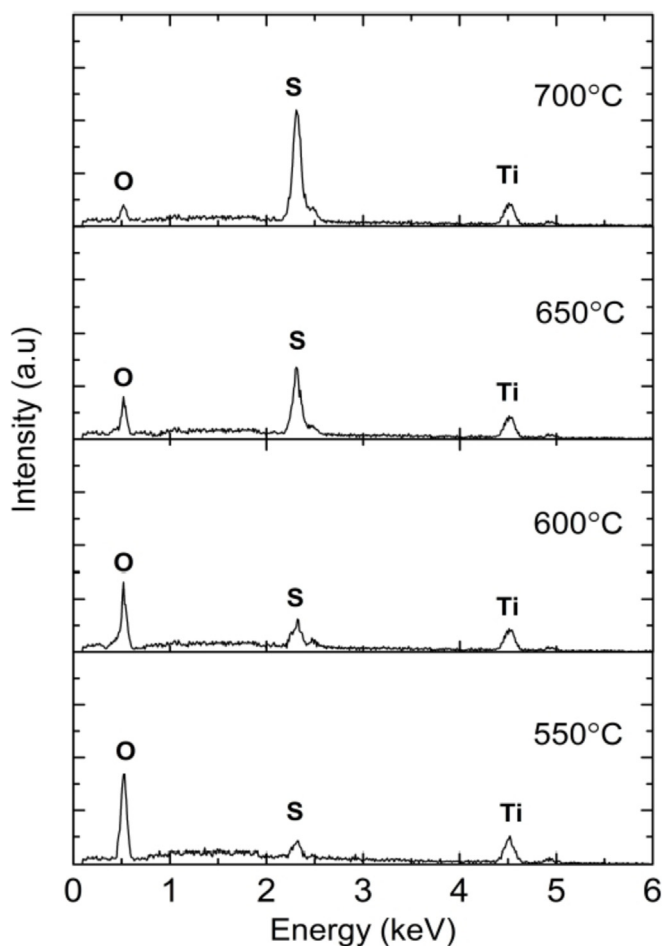


Fig. 13. EDX spectra of anatase TiO<sub>2</sub> after sulfurization at different temperatures for 1 h.

Table 5  
Quantitative analysis of anatase TiO<sub>2</sub> after sulfurization at different temperatures for 1 h.

| Sulfurization temperature | Oxygen at% | Sulfur at% |
|---------------------------|------------|------------|
| 550 °C                    | 94         | 6          |
| 600 °C                    | 68         | 32         |
| 650 °C                    | 33         | 67         |
| 700 °C                    | 12         | 88         |

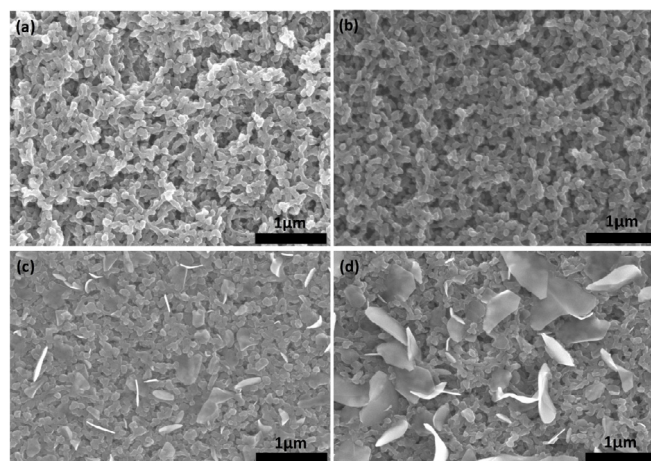


Fig. 14. SEM top view images of anatase TiO<sub>2</sub> after sulfurization at (a) as-prepared, (b) 550 °C, (c) 600 °C, and (d) 650 °C.

that the atomic percentage of S from EDX doesn't necessarily mean that S is distributed uniformly throughout the film in lateral and vertical directions since the penetration depth and spot size of EDX are typically about 1  $\mu$ m. With the co-existence of TiO<sub>2</sub> and TiS<sub>2</sub>, it is expected that the S content gradually decreases in the film from top to bottom, and concentrates at grain boundaries without deep penetration into TiO<sub>2</sub> grains.

Fig. 14 shows SEM micrographs of as-prepared and sulfurized TiO<sub>2</sub> films at various temperatures. The grain size of the as-prepared anatase film is approximately 100 nm (Fig. 14(a)). Up to 550 °C, there is no distinctive change in the morphology of the film (Fig. 14(b)). Starting at 600 °C, morphological changes start to appear in the film (Fig. 14(c)) and become more prominent as the temperature increases (Fig. 14(d)). The changes in morphology are related to formation of TiS<sub>2</sub> since TiS<sub>2</sub> diffraction peaks start to appear at 600 °C according to XRD (Fig. 11) and Raman (Fig. 12). At 650 °C, large grains on top of the film and smaller TiO<sub>2</sub> grains below are observed, confirming that the film is composed of multiple phases as revealed by XRD and Raman. For all the sulfurization conditions, the films have good adherence to the substrate. However, TiS<sub>2</sub> is moisture sensitive as it reacts with moisture in the air and reoxide back to TiO<sub>2</sub>. Based on our experimental results, sulfurized TiS<sub>2</sub> completely transforms back to TiO<sub>2</sub> after 3 months in the air.

#### 4. Conclusion

Spray-deposited hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sol-gel spin-coated anatase TiO<sub>2</sub> films were annealed in H<sub>2</sub>S at various temperatures to investigate the effect of sulfurization by H<sub>2</sub>S. The transmittance of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films decreases with annealing temperature between 300 °C and 450 °C. While the transmittance decreases, the absorption edge doesn't shift, suggesting no noticeable change in the bandgap. At 450 °C, the sulfurized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film becomes totally opaque. The resistivity of sulfurized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films also decreases with temperature. XRD reveals that  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> undergoes phase transformation into a mixture of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeS

phases after annealing in H<sub>2</sub>S. A 1- $\mu$ m  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film is fully transformed into FeS<sub>2</sub> after annealing at 450 °C for 3 h. FeS<sub>2</sub> shows p-type conductivity with a resistivity of 3.2  $\Omega$ -cm. It converts back to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by annealing it in the air at 400 °C for 4 h.

On the other hand, anatase TiO<sub>2</sub> is more stable than  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> against sulfurization. Transformation of TiO<sub>2</sub> into TiS<sub>2</sub> starts above 550 °C, and a 1- $\mu$ m TiO<sub>2</sub> film is completely transformed into TiS<sub>2</sub> at 700 °C after 3 h. TiO<sub>2</sub> films after sulfurization show small changes in their absorption edge, i.e. a new absorption edge in the wavelength range of 650 nm and 1200 nm appears. The shift in absorption edge indicates a changing bandgap to lower energy. However, XRD and Raman suggest that sulfurized TiO<sub>2</sub> is composed of multiple phases of TiO<sub>2</sub> and TiS<sub>2</sub> without the presence of a single-phase TiO<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub>, i.e. S doesn't diffuse into the anatase TiO<sub>2</sub> lattice by annealing in H<sub>2</sub>S. TiS<sub>2</sub> converts back to anatase TiO<sub>2</sub> after 3 months in the air, without annealing.

## Acknowledgement

Financial support for this project was provided by the U.S. National Science Foundation under grant no. DMR-1306542. WJS thanks Emmanuel Soignard for valuable discussions on X-ray diffraction data.

## References

- J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett.* 6 (1) (2006 Jan 11) 24–28.
- K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes, *ChemSusChem* 4 (4) (2011 Apr 18) 432–449.
- G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R.C. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, Hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* 11 (7) (2011 Jun 28) 3026–3033.
- Y.S. Hu, A. Kleiman-Shwarsstein, A.J. Forman, D. Hazen, J.N. Park, E.W. McFarland, Pt-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films active for photoelectrochemical water splitting, *Chem. Mater.* 20 (12) (2008 Jun 3) 3803–3805.
- U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high proton-to-electron conversion efficiencies, *Nature* 395 (6702) (1998 Oct 8) 583–585.
- N.G. Park, J. Van de Lagemaat, A.J. Frank, Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO<sub>2</sub> solar cells, *J. Phys. Chem. B* 104 (38) (2000 Sep 28) 8989–8994.
- S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel, A.J. Frank, Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells, *J. Phys. Chem. B* 101 (14) (1997 Apr 3) 2576–2582.
- K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%, *Chem. Commun.* (6) (2001 Mar 21) 569–570.
- Y. Ling, G. Wang, D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, Y. Li, Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* 11 (5) (2011 Apr 8) 2119–2125.
- A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann, H. Tributsch, Photoelectrochemistry of highly quantum efficiency single-crystalline n-FeS<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1) (1986 Jan 1) 97–106.
- A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, M. Giersig, R. Vogel, H. Weller, Photoelectrochemical energy conversion obtained with ultrathin organometallic-chemical-vapor-deposition layer of FeS<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 139 (9) (1992 Sep 1) 2514–2518.
- J. Puthussery, S. Seefeld, N. Berry, M. Gibbs, M. Law, Colloidal iron pyrite nanocrystal inks for thin-film photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (4) (2010 Dec 22) 716–719.
- P.C. Klipstein, R.H. Friend, Semiconductor to semimetal transition in TiS<sub>2</sub> at 40 kbar, *J. Phys. C Solid State Phys.* 17 (15) (1984 May 30) 2713–2734.
- G. Yin, H. Zhao, J. Feng, J. Sun, J. Yan, Z. Liu, S. Lin, S.F. Liu, Low-temperature and facile solution-processed two-dimensional TiS<sub>2</sub> as an effective electron transport layer for UV-stable planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem.* 6 (19) (2018 Apr 13) 9132–9138.
- M.F. Al-Kuhaili, M. Saleem, S.M. Durrani, Optical properties of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films deposited by the reactive evaporation of iron, *J. Alloy. Comp.* 521 (2012 Apr 25) 178–182.
- M. Gaudon, N. Pailhé, J. Majimel, A. Wattiaux, J. Abel, A. Demourgues, Influence of Sn<sup>4+</sup> and Sn<sup>4+</sup>/Mg<sup>2+</sup> doping on structural features and visible absorption properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite, *J. Solid State Chem.* 183 (9) (2010 Sep 30) 2101–2109.
- N.T. Hahn, C.B. Mullins, Photoelectrochemical performance of nanostructured Ti- and Sn-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes, *Chem. Mater.* 22 (23) (2010 Nov 19) 6474–6482.
- M.A. Lukowski, S. Jin, Improved synthesis and electrical properties of Si-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires, *J. Phys. Chem. C* 115 (25) (2011 Jun 8) 12388–12395.
- S.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Studies on morphological and electrical properties of Al incorporated combusted iron oxide, *J. Alloy. Comp.* 509 (9) (2011 Mar 3) 3943–3951.
- G.K. Reddy, K. Gunasekera, P. Boolchand, J. Dong, P.G. Smirniotis, High temperature water gas shift reaction over nanocrystalline copper codoped-modified ferrites, *J. Phys. Chem. C* 115 (15) (2011 Mar 29) 7586–7595.
- M. Zhang, W. Luo, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, Improved photoelectrochemical responses of Si and Ti codoped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode films, *Appl. Phys. Lett.* 97 (4) (2010 Jul 26) 042105.
- A. Kleiman-Shwarsstein, M.N. Huda, A. Walsh, Y. Yan, G.D. Stucky, Y.S. Hu, M.M. Al-Jassim, E.W. McFarland, Electrodeposited aluminum-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoelectrodes: experiment and theory, *Chem. Mater.* 22 (2) (2009 Dec 30) 510–517.
- T. Morikawa, K. Kitazumi, N. Takahashi, T. Arai, T. Kajino, p-type conduction induced by N-doping in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 98 (24) (2011 Jun 13) 242108.
- S.T. Martin, C.L. Morrison, M.R. Hoffmann, Photochemical mechanism of size-quantized vanadium-doped TiO<sub>2</sub> particles, *J. Phys. Chem.* 98 (51) (1994 Dec) 13695–13704.
- J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, Hydrothermal doping method for preparation of Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr<sup>3+</sup>, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (3) (2006 Feb 22) 329–335.
- J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, Characterization of Fe-TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water, *J. Mol. Catal. Chem.* 216 (1) (2004 Jul 1) 35–43.
- A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, Preparation of polycrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol, *J. Phys. Chem. B* 106 (3) (2002 Jan 24) 637–645.
- W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (51) (1994 Dec) 13669–13679.
- S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (40) (2003 Oct 20) 4908–4911.
- R.Y. Asahi, T.A. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (5528) (2001 Jul 13) 269–271.
- T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO<sub>2</sub>, *Chem. Lett.* 32 (4) (2003 Mar 4) 330–331.
- H. Wang, J.P. Lewis, Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. Matter.* 18 (2) (2005 Dec 14) 421–434.
- C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A.G. Kontos, P. Falaras, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, Innovative visible light-activated sulfur doped TiO<sub>2</sub> films for water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (1) (2011 Aug 31) 77–87.
- C. Xia, Y. Jia, M. Tao, Q. Zhang, Tuning the band gap of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sulfur doping, *Phys. Lett.* 377 (31–33) (2013 Oct 30) 1943–1947.
- T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light, *Chem. Lett.* 32 (4) (2003 Mar 19) 364–365.
- J.C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P.K. Wong, J. Zhao, Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania, *Environ. Sci. Technol.* 39 (4) (2005 Feb 15) 1175–1179.
- K. Pathakoti, S. Morrow, C. Han, M. Pelaez, X. He, D.D. Dionysiou, H.M. Hwang, Photoinactivation of Escherichia coli by sulfur-doped and nitrogen-fluorine-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under solar simulated light and visible light irradiation, *Environ. Sci. Technol.* 47 (17) (2013 Aug 16) 9988–9996.
- T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Bandgap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* 81 (3) (2002 Jul 15) 454–456.
- T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asai, Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, *J. Appl. Phys.* 93 (9) (2003 May 1) 5156–5160.
- W. Ho, C.Y. Jimmy, S. Lee, Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 179 (4) (2006 Apr 30) 1171–1176.
- D. Li, Y. Xia, Fabrication of titania nanofibers by electrospinning, *Nano Lett.* 3 (4) (2003 Apr 9) 555–560.

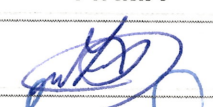
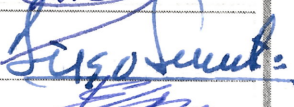


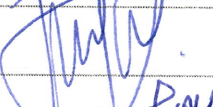
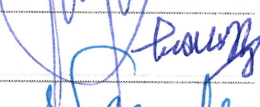
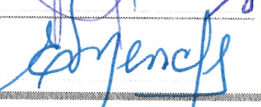


Cuernavaca, Morelos, a 03 de septiembre de 2018.

**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 “ESTRUCTURAS MESOPOROSAS DE TIO<sub>2</sub> Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE TERCERA GENERACIÓN” que presenta la alumna ARACELI HERNÁNDEZ GRANADOS, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

| NOMBRE                              | DICTAMEN  | FIRMA   |
|-------------------------------------|-----------|---|
| DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ | Aprobado  |   |
| DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ            | Aprobado  |   |
| DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ         | Aprobado  |  |
| DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS    | Aprobado. |  |
| DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN        | Aprobado  |  |
| DRA. HAILIN ZHAO HU                 | Aprobado  |  |
| DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS   | 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.**