

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
Nanociencias**

**Preparación y caracterización de películas delgadas de dióxido
de titanio (TiO₂) como capa conductora de electrones para
celdas fotovoltaicas de perovskitas orgánicas**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Lic. Emmanuel Villa Flores.

Ensenada, Baja California, México
2017

Tesis defendida por
Emmanuel Villa Flores

y aprobada por el siguiente Comité



Firma

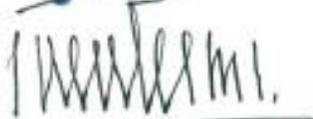
Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui
Director de tesis

Miembros del comité

Dr. Jesús Ma. Siqueiros Beltrones

Dr. Víctor Ruiz Cortés

Dr. Gabriel Rojas George

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias



Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

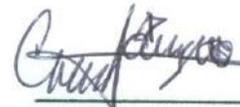
Emmanuel Villa Flores © 2017

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Emmanuel Villa Flores** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Preparación y caracterización de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO₂) como capa conductora de electrones para celdas fotovoltaicas de perovskitas orgánicas

Resumen aprobado por:



Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui
Director de tesis

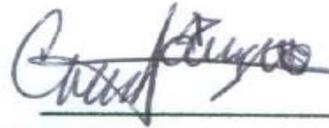
En el presente trabajo se optimizaron los parámetros de depósito para obtener películas delgadas de TiO₂ para ser usadas como capa conductora de electrones en celdas solares de perovskita orgánica. Para dicho fin las películas deben estar formadas por una capa densa continua y otra mesoporosa. La capa densa continua se depositó sobre sustratos de vidrio y óxido de estaño dopado con flúor (FTO), por dos técnicas: la primera, mediante el uso combinado de sol-gel y centrifugado; y la segunda fue la de erosión iónica; en ambas técnicas se determinaron los parámetros de depósito y se compararon las características de las películas (fase cristalina, espesor, rugosidad, uniformidad, brecha de energía y transmitancia). Por sol-gel y centrifugado, se encontró que la solución óptima es usando etanol, agua, ácido nítrico y tetraisopropóxido de titanio, mezclándolos y agitándolos por 20 minutos. Usando esta solución se determinaron los parámetros para crecer las películas, los que fueron de 0.5 ml de solución de TiO₂, 5000 rpm, 20 s de tiempo de centrifugado, y calcinación a 500 °C durante 30 minutos. Para la optimización de la capa continua depositada por erosión iónica se obtuvo que usando una presión de oxígeno (9%) y argón de 2.5×10^{-3} Torr, 380 °C y una potencia de 120 W con una fuente DC, se obtienen características similares a las películas crecidas por sol-gel. Por ambas técnicas se producen películas con una fase cristalina de anatasa, una superficie homogénea y continua, transmitancia de 88%-93%, y una banda prohibida de 3.38-3.39 eV. La capa mesoporosa se depositó sobre la continua, con el mismo procedimiento de sol-gel y centrifugado ya descrito, pero agregando una cantidad de 0.024 gr para PEG y 0.0038 g de Pluronic F-127[®] por ml de solución y un tiempo de agitación de 90 minutos, lo que produce poros menores a los 2nm. Así entonces se optimizaron los parámetros de depósito que proporcionaron tanto de la capa continua como la mesoporosa de TiO₂, de modo que las películas obtenidas sirven para su aplicación como capa conductora de electrones en celdas solares de perovskita orgánica.

Palabras clave: TiO₂, sol-gel, centrifugado, erosión iónica, perovskita, celdas solares.

Abstract of the thesis presented by **Emmanuel Villa Flores** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Preparación y caracterización de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO₂) como capa conductora de electrones para celdas fotovoltaicas de perovskitas orgánicas

Abstract approved by:



Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui
Thesis Director

In the present work, the deposition parameters were optimized in order to obtain TiO₂ thin films for applications as electron transport layer in organic perovskite solar cells. For this purpose, the films must be constituted by a continuous dense and a mesoporous layer. The first one was deposited over a glass substrate covered with Fluorine-doped Tin oxide, by two techniques, sol-gel assisted by spin coating and sputtering; for both techniques the deposition parameters were determined, and the characteristics of the grown films were compared (crystalline phase, thickness, roughness, uniformity, band-gap and transmittance). Using sol-gel and spin coating, it was found that the optimal solution is made of ethanol, deionized water, nitric acid, and titanium tetraisopropoxide. After these compounds were mixed and stirred for 20 minutes, 0.5 ml of the solution were spin coated at 5000 rpm for 20s and then a heat treatment of 500 °C for 30 minutes was applied. With the sputtering technique, the optimal parameters were an Oxygen (9%) and Argon pressure of 2.5×10^{-3} Torr, 380 °C and a DC power of 120 W, obtaining similar characteristics as the films grown by sol-gel. The anatase TiO₂ crystalline phase was obtained with both techniques, a homogeneous continuous surface, transmittance between 88%-93%, and a bandgap of 3.38-3.39 eV were also obtained. The mesoporous layer was deposited over the continuous layer; it was prepared using the same sol-gel and spin coating conditions, but adding 0.024 gr of PEG or 0.0038 gr of Pluronic F-127[®] per 1ml of the prepared solution, both with a stirring time of 90 minutes. Using this organic compounds, pores under 2 nm of diameter were obtained. Therefore, the optimal parameters for growing the dense continuous and mesoporous layer were achieved; consequently the films obtained by both methods can be used as electron transport layers in organic perovskite solar cells.

Keywords: TiO₂, sol-gel, spin coating, sputtering, perovskite, solar cells.

Dedicatoria

A mis padres, Manuel Villa Contreras y Georgina Flores Rivera, y a mi prometida Magaly Alvarado Condes, quienes no estuvieron conmigo físicamente durante mis estudios pero si mandándome todo su apoyo y amor para superarme ante cualquier adversidad, ya que sin ellos no me hubiera sido posible llegar hasta este punto, de verdad les expreso mi más profunda gratitud, los amo.

Agradecimientos

Al CICESE y CNyN (UNAM) por todo su apoyo durante mis estudios de maestría, instituciones las cuales siempre estuvieron al pendiente de mi crecimiento académico.

Al Departamento de Materiales Avanzados y sus integrantes, por todo el apoyo ofrecido.

Especialmente agradezco a mi asesora, la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, por dirigir mi trabajo y por estar al pendiente de mí, lista para ayudarme en todo momento.

A los miembros del comité de tesis Dr. Jesús Siqueiros Beltrones, Dr. Víctor Ruíz Cortes y Dr. Gabriel Rojas George por su guía, crítica y comentarios para mejorar mi trabajo.

A mis compañeros Duilio Valdespino Padilla, José Alberto Mata, José Luis Navarro, Mireny Ugalde y David Quesada quienes de manera directa o indirecta facilitaron el trabajo en el laboratorio y la caracterización.

Al M. C. Pedro Casillas Figueroa por su ayuda con los equipos y su mantenimiento utilizados.

Al Ing. Israel Gradilla Martínez, la M.C. Eloísa Aparicio Ceja y al Dr. Eduardo Murillo Bracamontes por sus servicios en la caracterización de mis muestras y resolución de dudas respecto a los equipos.

A todos mis compañeros que me acompañaron durante estos dos años en los momentos de estudio o de relajación, especialmente a José Luis Zamora quien me hacía ver otro punto de vista de las cosas.

Agradezco también el apoyo de los proyectos PAPIIT-UNAM IN109016 y IN105317 y CoNaCyT 280209 y 282778 y a CoNaCyT por la beca de maestría otorgada.

Tabla de contenido

Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Reseña histórica.....	1
1.2. Funcionamiento y estructura de las celdas fotovoltaicas.....	2
1.3. Celdas solares orgánicas y Perovskitas orgánicas.....	3
1.4. Celdas solares a base de perovskitas orgánicas.....	4
1.5. Comparación entre eficiencias, costos y beneficios de celdas fotovoltaicas convencionales y celdas de perovskitas orgánicas.....	7
1.6. Justificación.....	8
1.7. Hipótesis.....	9
1.8. Objetivos.....	10
1.8.1. Objetivo general.....	10
1.8.2. Objetivos específicos.....	10
Capítulo 2. Conceptos básicos.....	11
2.1 Semiconductores.....	11
2.1.1 Pares electrón-hueco.....	11
2.1.2 Uniones P-N.....	12
2.2 Efecto fotovoltaico.....	13
2.3 Celdas solares de unión p-n.....	14
2.4 Efecto fotovoltaico en celdas solares de perovskitas orgánicas.....	15
2.5 El TiO ₂ como capa conductora de electrones.....	15
2.6 Películas delgadas.....	17
2.6.1 Técnica de depósito por centrifugado y sol-gel.....	18
2.6.1.1 Método de sol-gel.....	18
2.6.1.2 Polietilenglicol y pluronic F-127 [®]	19
2.6.2 Técnica de centrifugado.....	21
2.6.3 Erosión iónica.....	24
Capítulo 3. Metodología.....	27
3.1 Películas delgadas de TiO ₂ por técnica de centrifugado.....	27
3.1.1 Procedimiento para el depósito de la capa continua de TiO ₂ por el método de centrifugado.....	27

3.1.2	Procedimiento para el depósito de la capa mesoporosa por centrifugado.	29
3.2	Procedimiento para el depósito de películas de TiO ₂ por erosión iónica.....	30
3.3	Técnicas de caracterización empleadas.....	32
3.3.1	Difracción de rayos-x (XRD).....	32
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	34
3.3.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	34
3.3.4	Espectroscopía ultravioleta-visible.....	35
3.3.4.1	Modelo de Tauc.	36
3.3.5	Medición de Kelvin o cuatro puntas.	37
Capítulo 4. Análisis de resultados.....		40
4.1	Optimización de la solución por sol-gel.....	40
4.2	Optimización de las condiciones de depósito por centrifugado.....	44
4.2.1	Capa homogénea continua.....	44
4.2.2	Capa mesoporosa.....	54
4.3	Crecimiento de películas delgadas de TiO ₂ por erosión iónica DC.....	61
Capítulo 5. Conclusiones.....		70
Literatura citada.....		72

Lista de figuras

Figura 1. Desarrollo en la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares. Tomada de NREL 2016.....	2
Figura 2. Estructura convencional de una celda fotovoltaica de unión P-N, Snaith et al. 2013.....	3
Figura 3. Compuestos para la síntesis de perovskitas orgánicas. Tomada de Kieslich et al 2015.....	5
Figura 4. Estructura cristalina de una perovskita orgánica de metilamonio de triyoduro de plomo (MAPI), modificada de Leguy et al. 2015.....	5
Figura 5. Estructura básica de una celda solar de perovskita orgánica.....	6
Figura 6. Generación de un par electrón-hueco en un semiconductor: bandas de energía a) antes y b) después de absorber un fotón. c) Extinción del par electrón-hueco. Modificada de varinia.es 2009.....	12
Figura 7. Unión P-N, con la zona de agotamiento formada en el centro de la unión y el campo eléctrico generado, modificada de Gómez et al.....	13
Figura 8. Arquitectura de una celda solar convencional de silicio de unión P-N. Recuperada de Serrano marzo 2017.....	14
Figura 9. a) Perovskita MAPbI polarizada y el campo eléctrico generado, b) dirección de polarización. Modificada, a) de Dragosits K. 2001 y b) de Lloret J. et al. 2007.....	15
Figura 10. Conformación de las bandas de energía de los materiales involucrados es una celda solar de perovskita MAPbI. Tomada de Yasuhiro 2017.....	16
Figura 11. Estructura química de la molécula de PEG. Tomada de Lee et al. 2009.....	19
Figura 12. Estructura química de la molécula de Pluronic F-127 [®] , Lee et al. 2009.....	20
Figura 13. Equipo de centrifugado. (1) Temporizador para bajas revoluciones y para (2) altas revoluciones,.....	22
Figura 14. Película delgada de TiO ₂ con defectos sobre la superficie formados durante el depósito por centrifugado.....	23
Figura 15. Erosión iónica de un blanco de Ti y reacción con O ₂ para la formación de molécula de TiO ₂	25
Figura 16. Plasma de Ar generado en la técnica de erosión iónica.....	30
Figura 17. Proceso de erosión iónica usado para depositar películas de TiO ₂	31
Figura 18. Difracción de dos ondas con interferencia constructiva, modificada de Pauling et al. 2016.....	33

Figura 19. Esquema de un equipo de AFM. Modificada de Skoog et al. 2007.	35
Figura 20. Gráfica de Tauc para determinar el valor de la brecha de energía. Tomada de Davis et al. 1970.	37
Figura 21. Circuito equivalente de método de cuatro puntas. Tomada de Honsberg 2017.	38
Figura 22. a) Solución 0 y b) película obtenida con la solución 0, usando 0.5ml de solución, velocidad de giro de 5000 rpm por 60 segundos y horneado a 500 °C por treinta minutos.	41
Figura 23. a) Solución a y b) película obtenida a partir de ella, usando 0.5 ml de solución, centrifugado a 5000 rpm por 60 segundos, calcinación a 500 °C por treinta minutos.	41
Figura 24. a) Solución b y b) película obtenida con 0.5 ml de la solución, centrifugado a 5000 rpm por 60 segundos y calcinación a 500 °C por treinta minutos.	42
Figura 25. a) Solución c y b) película preparada a partir de ella usando 0.5 ml de depósito del líquido, centrifugado a 5000 rpm por 60 segundos y calcinado a 500 °C por treinta minutos.	43
Figura 26. Película crecida con la Solución c, 0.1 ml de solución, 3 capas de depósito, 5000 rpm, 20 s de giro, calcinación 500 °C.	44
Figura 27. Películas preparadas con 0.5 ml de solución, 1 capa, 5000 rpm, calcinación 500 °C a) 10 s de giro, b) 20 s de giro, c) 30 s de giro, d) 60 s de giro.	45
Figura 28. Películas preparadas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro, calcinación 500 °C a) 2 capas b) 3 capas.	46
Figura 29. XRD 1 capa a) 400 °C y b) 500 °C, 2 capas a c) 400 °C y 500 °C, y 3 capas d) 400 °C y 500 °C, preparadas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm y 20 s de giro.	47
Figura 30. SEM de las películas de a) 1, b) 2 y c) 3 capas preparadas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro y calcinación a 500 °C.	48
Figura 31. EDS de la muestra de 3 capas preparada con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro y calcinación a 500 °C.	49
Figura 32. AFM de películas de a) 2 y b) 3 capas elaboradas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro y calcinación a 500 °C.	50
Figura 33. SEM de películas depositadas sobre FTO usando 0.5 ml de solución por depósito, 3 capas, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, a) calcinación a 500 °C por 30 minutos y b) calcinación a 550 °C por 180 minutos.	51
Figura 34. AFM de películas depositadas sobre FTO usando 0.5 ml de solución, 3 capas, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, a) calcinación a 500 °C por 30 minutos y b) calcinación 550 °C por 180 minutos.	51

Figura 35. Difractogramas de películas depositadas sobre FTO, usando 0.5 ml de solución por capa, 3 capas, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, a) calcinación a 500 °C por 30 minutos y b) calcinación a 550 °C por 180 minutos.....	52
Figura 36. $(ahv)^2$ contra energía para la película preparada con 3 capas y las condiciones optimizadas.	54
Figura 37. SEM de películas elaboradas en las condiciones optimizadas, usando 0.012 g de PEG por 1 ml de la Solución c y un tiempo de agitación de a) 1 y b) 10 minutos.....	56
Figura 38. AFM: imagen (derecha) y perfil de alturas (izquierda) de las mismas películas de la figura anterior elaboradas con tiempos de agitación de a) 1 minuto, b) 10 minutos.	57
Figura 39. Análisis de EDS de películas porosas crecidas con condiciones optimizadas, esto es, agitación de la mezcla por 90 minutos, elaboradas con 0.024g de PEG por 1 ml de solución.....	58
Figura 40. SEM a), b), crecidas con las condiciones optimizadas, agitación por 90 minutos, a) 1ml de solución + 0.24g de PEG, 1 capa b) 1ml de solución + 0.0038g de Pluronic F-127 [®] , 1 capa, c) Capa mesoprosa de TiO ₂ reportada por Gao et al., 2012.	59
Figura 41. Izquierda AFM, derecha perfil de alturas crecidas con las condiciones optimizadas, agitación por 90 minutos, a) 1ml de solución + 0.24g de PEG, 1 capa b) 1ml de solución + 0.0038g de Pluronic F-127 [®] , 1 capa	60
Figura 42. XRD capa mesoporosa, a) 1ml de solución + 0.24g de PEG, 1 capa b) 1ml de solución + 0.0038g de Pluronic F-127 [®] , 1 capa.	61
Figura 43. XRD de películas depositadas a a) 250°C y b) 325 °C.....	63
Figura 44. a) Micrografía de AFM y b) perfil de alturas correspondiente (tomado de la parte superior izquierda a la parte inferior derecha) de la película crecida a 325 °C.....	63
Figura 45. Fotografías de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos usando dos temperaturas, de 325 °C (arriba) y 380 °C (abajo), y diferentes potencias: a) y d) 100 W, b) y e) 120 W, c) y f) 150 W. (Espesor del vidrio de 3 mm)	64
Figura 46. XRD 150 W de potencia, a) 325 °C, b) 380°C.	65
Figura 47. XRD de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos a 325 °C con a) 100 W, b) 120 W; y 380 °C con c) 100 W, d) 120 W.....	66
Figura 48. SEM de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos a 325 °C con a) 100 W y b) 120 W; y 380 °C con c) 100 W, d) 120 W.....	67
Figura 49. Derecha AFM, izquierda perfil de alturas, de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos a 325 °C con a) 100 W y b) 120 W; y 380 °C con c) 100 W, d) 120 W.....	68

Lista de tablas

Tabla 1. Variaciones en las condiciones de depósito de la capa homogénea continua.	44
Tabla 2. Espesor medido con elipsometría, y rugosidad obtenida por elipsometría y AFM, de películas preparadas por sol-gel y centrifugado. Las rugosidades de la figura 34 son mucho mayores, porqué la diferencia?.....	53
Tabla 3. Condiciones óptimas para el crecimiento de la capa continua de TiO ₂	53
Tabla 4. Parámetros de depósito usados para preparar la capa mesoporosa por sol-gel y centrifugado. .	55
Tabla 5. Parámetros variados en la técnica de erosión iónica para obtener películas de TiO ₂	62
Tabla 6. Parámetros de crecimiento de una película de TiO ₂ con fase cristalina anatasa.....	62
Tabla 7. Espesores obtenidos en películas crecidas por erosión iónica.	65

Capítulo 1. Introducción.

1.1. Reseña histórica.

El término *fotovoltaico* es utilizado en honor al científico Alejandro Volta. En 1839 cuando el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, quien determinó su existencia, sienta las bases de la generación de energía por medio del efecto fotovoltaico, el que se define como la generación de una corriente eléctrica en un material cuando éste se expone a la luz. Cabe destacar que dicho efecto no tuvo una explicación teórica hasta 1905, cuando Albert Einstein logró formular una teoría para fundamentarlo, *Fraas et al. 2010*.

El científico Russell Ohl inventó la celda solar moderna en el año 1946 y debido a esto es considerado como el padre de las mismas, hasta la fecha se sigue empleando el material que él usó, el silicio, como base principal para la generación del efecto fotovoltaico, *Fraas et al. 2010*. La estructura de las celdas solares, la que sigue vigente con sólo algunos cambios hasta la fecha, se descubrió accidentalmente en 1954. Esto fue en Estados Unidos, en los laboratorios Bell, donde experimentando con semiconductores de silicio dopados con ciertos elementos, se descubrió que el material se volvía altamente sensible a la luz, lo cual lo hacía el candidato perfecto para la generación de energía. El inicio de la era aeroespacial, marcado por la competencia entre los Estados Unidos y la Unión Soviética para lanzar el primer satélite al espacio, ayudó en gran parte a la generación de celdas solares más eficientes con las cuales se pudiera mantener el funcionamiento con una fuente de energía renovable. En el año 1957 la Unión Soviética logró el primer lanzamiento de un satélite, el Sputnik 1 el cual contaba con una generación de energía a partir de celdas solares fotovoltaicas. Un año después Estados Unidos puso en órbita su primer satélite utilizando del mismo modo, celdas fotovoltaicas, *Goetzberger et al. 2002*. Los paneles solares con los que contaban dichos satélites poseían una eficiencia de aproximadamente el 7%, y ya se estaba buscando la forma de realizar su producción comercial masiva cómo otra fuente de energía.

Desde 1954 hasta la fecha se ha buscado construir celdas solares las cuales sean mucho más eficientes, que sus costos de producción sean considerablemente reducidos sin afectar la calidad del producto, con larga duración y que no sean hechas de materiales nocivos para el medio ambiente, *Fraas et al. 2010*.

En la actualidad las celdas solares de silicio son las utilizadas en el sector comercial, éstas tienen una eficiencia de entre un 16%-22%, pero su producción es muy cara y su duración es en promedio de 25 años, por lo que su costo-beneficio aún no es un gran competidor para las fuentes de generación de energía convencionales. Por

eso los investigadores se encuentran desarrollando nuevos tipos de paneles solares, con una gran variedad de materiales, que compitan con las celdas solares a base de silicio, *Goetzberger et al. 2002*.

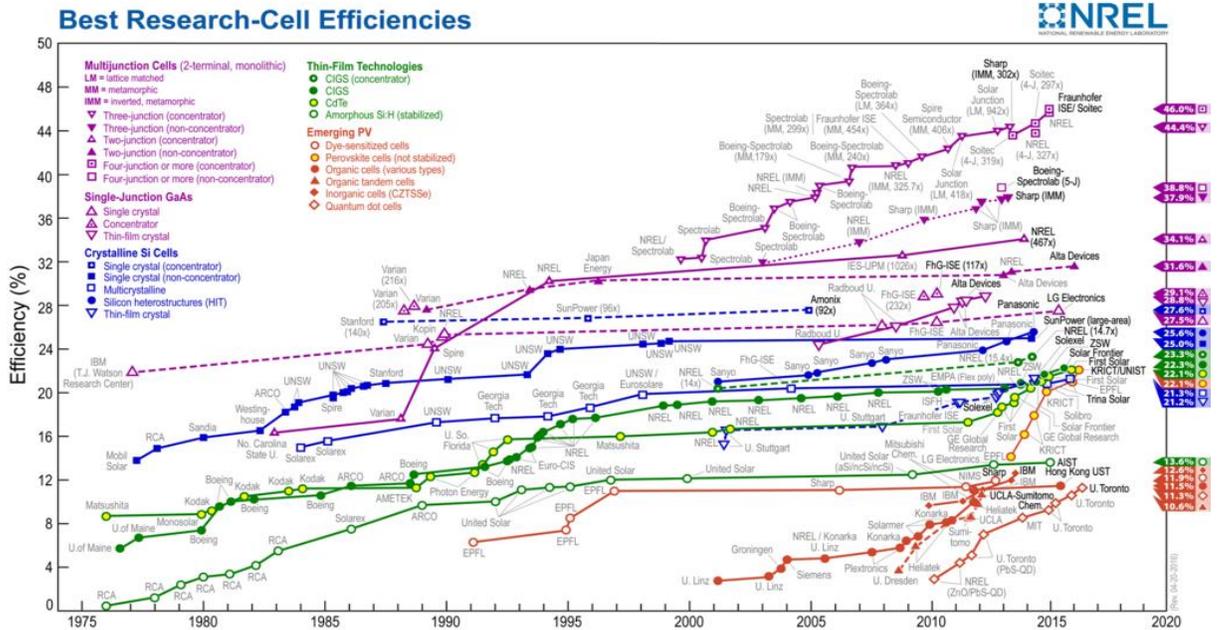


Figura 1. Desarrollo en la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares. Tomada de NREL 2016.

La figura 1 muestra la cronología mediante la cual han evolucionado con el paso del tiempo las celdas solares fotovoltaicas de todos los materiales donde se han podido obtener porcentajes de transformación de energía. En particular la eficiencia de las de perovskitas orgánicas (círculos rojos rellenos de amarillo), tenía en el año de 2009 un valor alrededor de 3%, pero en muy pocos años se ha alcanzado el 20%, y se espera que sobrepasen ése valor, por lo que resultan muy prometedoras.

1.2. Funcionamiento y estructura de las celdas fotovoltaicas.

Una celda solar de silicio, o celda convencional, es un dispositivo basado en la unión de dos semiconductores, uno tipo-P y otro tipo-N (unión P-N), siendo los semiconductores capas de silicio dopadas con un elemento con un mayor número de electrones, en el caso del tipo-N; o con menos electrones, en el tipo P. Así entonces en el semiconductor tipo-N se tiene un exceso de electrones; mientras que en el tipo-P, un exceso de huecos

(falta de electrones). Cuando ambos se unen los portadores libres, huecos y electrones, se recombinan en el espacio de unión haciendo de éste una región vacía de portadores, pero con iones positivos en la parte del semiconductor tipo-N y negativos en la del tipo-P, con lo que se establece un campo eléctrico E , como se ilustra en la figura 2, *Snaith et al. 2013*.

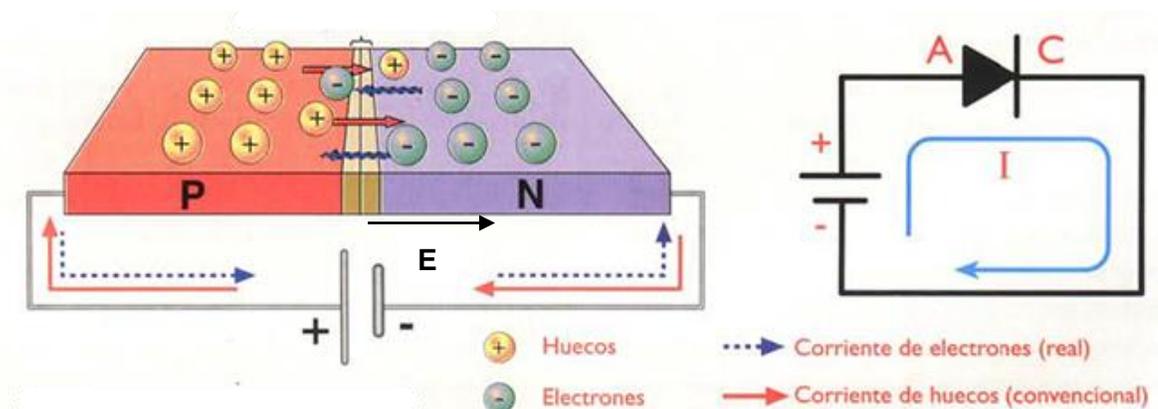


Figura 2. Estructura convencional de una celda fotovoltaica de unión P-N, *Snaith et al. 2013*.

Cuando la unión P-N se ilumina con fotones de la longitud de onda adecuada, como los de la luz solar, se generan pares electrón-hueco que, por la acción del campo eléctrico, son dirigidos hacia electrodos colocados en los extremos opuestos de la unión, estableciendo con ello una corriente, la que puede utilizarse en un dispositivo consumidor de energía eléctrica.

La efectividad de una celda solar convencional depende mucho de los materiales con los que fue construida, el grosor de las películas, la zona geográfica donde es ubicada y la orientación con respecto a la fuente de luz (el Sol).

1.3. Celdas solares orgánicas y Perovskitas orgánicas.

Las celdas solares orgánicas existen desde principios de 1970, donde en ese entonces su eficiencia se encontraba muy alejada incluso del 1%. Pero con el paso del tiempo y mediante múltiples estudios se han desarrollado grandes avances que han permitido aumentar esa eficiencia. Éstas tienen un bajo costo de

producción, una manera sencilla de crear todas sus capas y una amplia variabilidad en cuanto a sus compuestos, *Rivera et al. 2010*.

Existen dos tipos: las de estructura híbrida sólida-líquida, que fueron las primeras estudiadas, donde el componente orgánico es un electrolito y colorantes sensibilizadores líquidos, por lo que se conocen como celdas solares sensibilizadas por colorante, denotadas como DSSC (del inglés *Dye Sensitized Solar Cells*) [6]; y las que tienen una película sólida de un material orgánico de estructura amorfa, conocidas por sus siglas en inglés como OPVs (*Organic Photovoltaics*). Las OPVs presentan porcentajes de eficiencia entre el 6% y el 11%, mayores que las DSS, con una estabilidad y tiempo de vida media que pueden ser comparables con las de elementos inorgánicos (20 años).

1.4. Celdas solares a base de perovskitas orgánicas.

Una perovskita (inorgánica) es un cristal con una celda cúbica y fórmula química ABX_3 donde A y B son cationes de diferentes tamaños que se acomodan en las esquinas del cubo y en el centro del mismo, respectivamente; mientras que X es un anión situado en las caras. El ion A puede ser un alcalino lantánido, B es normalmente un metal de transición y X es un halógeno o un oxígeno, *Collavini et al. 2015*.

Muchas perovskitas presentan propiedades interesantes como piezoelectricidad y ferroelectricidad, donde existe la presencia de una polarización espontánea debido al desplazamiento del catión B; también pueden presentar ferromagnetismo, superconductividad y efecto fotovoltaico. Este último, particularmente importante en perovskitas, también se ha relacionado con la presencia de una polarización espontánea, *Leguy et al. 2015*.

Kieslich et al 2015, reportan estudio teórico detallado utilizando el factor de tolerancia iónico, en donde se proponen 13 aminas, 21 metales divalentes y 8 especies aniónicas (ver figura 3) para ser utilizadas en perovskitas orgánicas para aplicaciones en celdas solares, lo que da un resultado de 600 posibles tipos, muchas de las cuales aún no se han sintetizado.

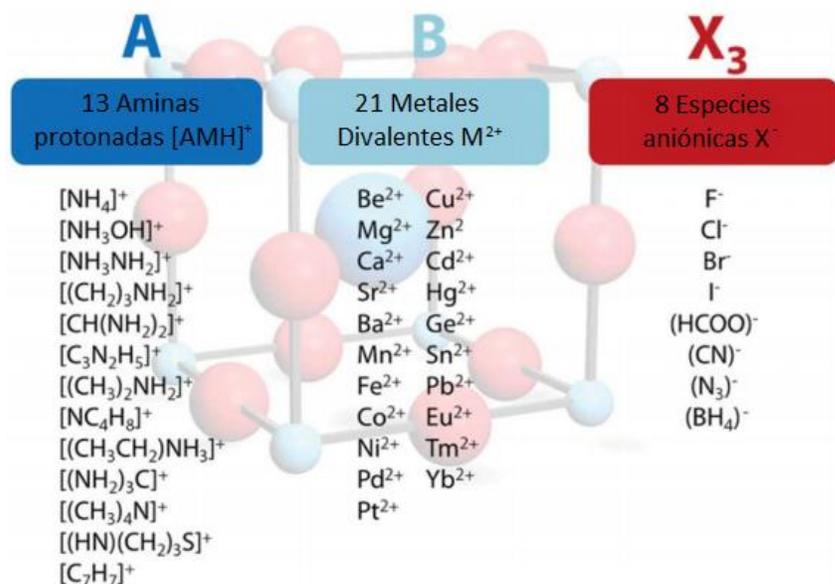


Figura 3. Compuestos para la síntesis de perovskitas orgánicas. Tomada de *Kieslich et al 2015*.

Sin embargo, la base para la síntesis de celdas solares de perovskitas orgánicas gira en torno al metilamonio de yoduro de plomo, CH₃NH₃PbI₃, conocido como MAPI o MAPbI₃, cuya estructura se ilustra en la figura 4.

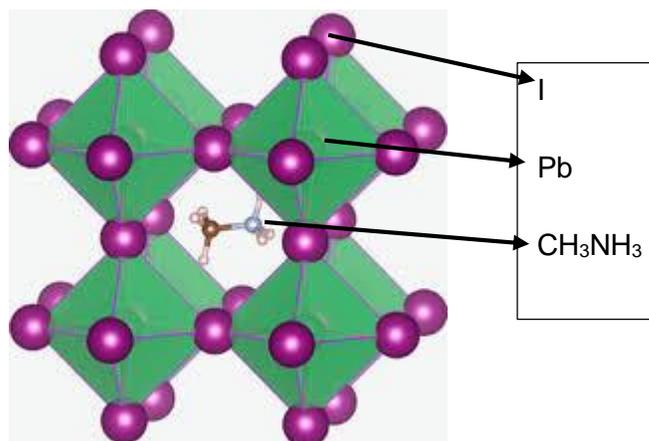


Figura 4. Estructura cristalina de una perovskita orgánica de metilamonio de triyoduro de plomo (MAPI), modificada de *Leguy et al. 2015*.

El efecto fotovoltaico en perovskitas funciona diferente al convencional en celdas solares de uniones p-n, este es conocido como efecto fotovoltaico de bulto, donde asociada a la polarización del cristal, se tiene un campo eléctrico el cual permite la separación de los portadores de carga generados.

Para describir la estructura de una celda solar de perovskita orgánica se partirá de la primera capa que tendrá contacto con la luz de sol y se avanzará con las capas restantes apiladas de acuerdo a la figura 5, *Liu et al. 2014*.

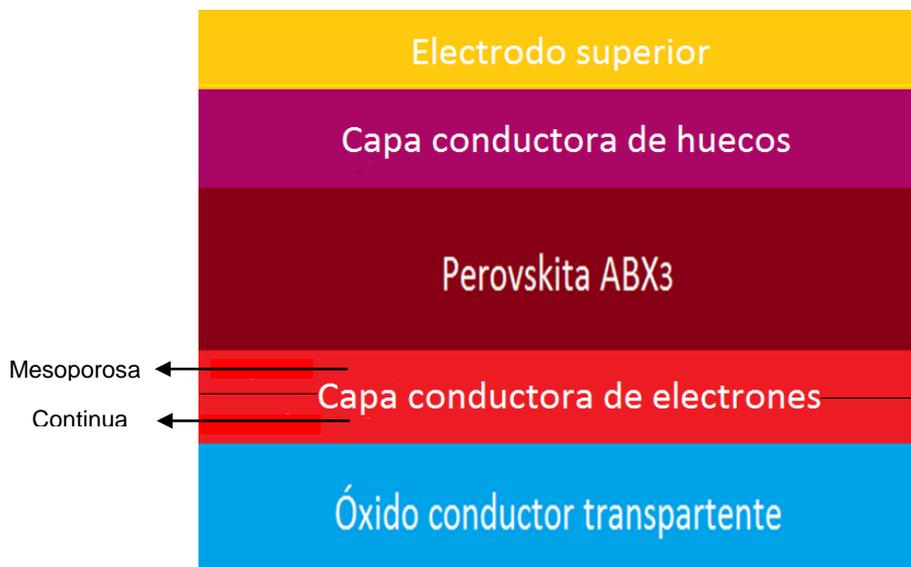


Figura 5. Estructura básica de una celda solar de perovskita orgánica.

La primera capa es un conductor transparente, generalmente óxido de indio-estaño, conocido como ITO (*indium tin oxide*), o bien óxido de estaño dopado con flúor, FTO (*fluor tin oxide*), depositado sobre vidrio. Ésta sirve como electrodo y al mismo tiempo permite el paso de los fotones provenientes de la luz solar, *Green et al. 2014*.

La segunda capa, que también permite el paso de los fotones, es la conductora de electrones, la cual se encuentra en contacto directo con la perovskita. Normalmente la capa está conformada por una película de TiO_2 continua y sobre ésta una mesoporosa, que tiene la finalidad de favorecer el intercambio electrónico y el paso de fotones a la perovskita y cuya estructura y morfología juega un papel fundamental en la captación de electrones. Una vez que los fotones han interactuado con la perovskita y generado pares electrón-hueco, los electrones generados son transportados a la capa de TiO_2 y de ahí al conductor transparente.

Cabe mencionar que dependiendo de los materiales utilizados y sus características se han reportado eficiencias de entre el 3% y hasta un 18% sólo considerando las características de la capa conductora de electrones y la perovskita, *Liu et al. 2014*. Comúnmente se manejan espesores entre los 200 y 400 nm, con tamaños de poros menores a los 50 nm y una fase cristalina anatasa para el TiO_2 .

La siguiente capa es la de perovskita, y después la conductora de huecos, la cual puede ser desde un simple electrolito hasta una enorme gama de materiales metálicos y polímeros. El problema con el uso de electrolitos es que al entrar en contacto con la perovskita terminan degradándola de manera rápida, dando un promedio de vida media de sólo horas o minutos. Esta capa de transporte de huecos, o por sus siglas en inglés HTM (*hole transmission material*), tiene la función de facilitar la transferencia de los huecos, *Liu et al. 2014*.

Finalmente, la última capa es un electrodo, comúnmente de oro (Au) o plata (Ag), el que tiene la finalidad de recibir a los huecos generados y servir como contra electrodo para cerrar el circuito de la celda solar, *Liu et al. 2014*.

1.5. Comparación entre eficiencias, costos y beneficios de celdas fotovoltaicas convencionales y celdas de perovskitas orgánicas.

Se estima que en un día soleado el Sol llega a irradiar $1\text{KW}/\text{m}^2$ en la superficie de la Tierra. De esta irradiancia, las celdas fotovoltaicas convencionales comerciales aprovechan entre un 15% y un 25%, con lo cual producen entre $150\text{ W}/\text{m}^2$ y $250\text{ W}/\text{m}^2$. Cabe mencionar que en el ámbito experimental se tienen reportes de celdas fotovoltaicas de multiunión con un aprovechamiento de hasta 40% de eficiencia, lo que generaría $400\text{ W}/\text{m}^2$ de energía, pero dichas celdas no han logrado ser reproducidas a escalas comerciales.

De acuerdo con información publicada por *Michael et al. 2007*, el costo de producción de energía a base de paneles solares fue de 30 centavos de dólar por Watt en el 2015, mientras que la producción por los métodos usuales es de solamente 8 centavos de dólar por Watt, aun así, se ha alcanzado un costo más bajo de producción de energía mediante celdas fotovoltaicas en vez de energías nucleares.

El 80% de las celdas producidas en 2009 eran de silicio y ese número se ha mantenido estable, por lo que las celdas fotovoltaicas basadas en tal material son las más abundantes en el campo de la investigación y

dominan completamente el área comercial. Poseen la ventaja de que el silicio es abundante en la naturaleza y el tiempo de vida media de estas celdas es de 20 años. Sin embargo, entre sus desventajas más grandes está que sus costos de fabricación son muy elevados debido a los procesos de alta tecnología requeridos para generarlas y ensamblarlas *Michael et al. 2007*.

En México es posible encontrar paneles solares que rondan desde los 5000 pesos en adelante. Su precio depende mucho del tamaño de los cristales de silicio, el peso de la celda y su eficiencia de conversión.

Por otro lado, las celdas fotovoltaicas a base de perovskitas tienen bajos costos de producción, ya que también lo son los reactivos con los que son fabricadas y los instrumentos requeridos para su síntesis; son más fáciles de sintetizar y a medida que se avanza en su investigación se incrementa su eficiencia conversión de energía, la que en la actualidad es de 23%, lo que se ha logrado en menos de 10 años, mientras que en celdas de Si la eficiencia prácticamente no ha cambiado en los últimos 20 años, *Green et al. 2014*.

Si bien es cierto que las perovskitas orgánicas son una alternativa a las celdas solares convencionales de Si, aún hay que resolver algunos problemas como la degradación de las mismas; el hecho de que las actualmente investigadas contienen plomo, aunque estudios recientes demuestran que este elemento puede ser sustituido por otros, como el estaño, que son más amigables con el medio ambiente, *Kieslich et al. 2015*; que los fenómenos involucrados no están bien entendidos, *Hodes et al. 2014*; y que las condiciones de preparación y características de las diferentes capas no han sido totalmente optimizadas, en particular la de TiO_2

El TiO_2 es el elemento más usado en las celdas solares de perovskita ya que su banda de conducción se encuentra en -4.2 eV, y está por debajo de la banda de conducción de la perovskita MAPbI_3 , teniendo ésta un valor aproximado de -3.93 eV, de modo que la transición de los electrones en de la banda de conducción de la perovskita a la de TiO_2 es muy fácil, reduciendo de ese modo las pérdidas por recombinación. Además, el TiO_2 al ser un material muy abundante, hace que sus costos de producción sean bajos, *Goetzberger et al. 2002*.

1.6. Justificación.

Debido al aumento de la emisión de gases nocivos para el medio ambiente y del incremento sobre la demanda de electricidad a nivel internacional, es necesario optimizar los métodos alternativos para la

generación de energías limpias, los cuales a la fecha no pueden competir contra los métodos tradicionales a base de combustibles fósiles.

Las celdas solares de silicio, pese a que llevan más de cuarenta años en el mercado, aún no presentan precios accesibles como para volverse el principal productor de electricidad. Sin embargo, con la aparición de las celdas solares a base de perovskitas orgánicas, cuya eficiencia ya ha alcanzado a las celdas de silicio y su costo es menor, se ha abierto la posibilidad de que con ellas se pueda satisfacer la demanda actual de energía que la humanidad necesita.

Para ello, aún hacen falta muchos estudios que permitan incrementar aún más la eficiencia; resolver los problemas de degradación; y optimizar los procesos de preparación de cada una de las películas que la conforman la celda, en particular la del TiO_2 que funciona como capa conductora de electrones y que es precisamente en la que se enfocó el trabajo de investigación de esta tesis, cuya hipótesis y objetivos se enuncian a continuación. El hecho de haber elegido al TiO_2 como capa conductora de electrones es debido a que es un material barato y fácil de sintetizar y su banda de conducción se encuentra por debajo de la banda de conducción de la perovskita, haciendo más eficiente el transporte de electrones.

1.7. Hipótesis.

Optimizando las condiciones de depósito por sol-gel y centrifugado es posible preparar de manera simple y barata películas de TiO_2 con las características adecuadas (fase cristalina, espesor, rugosidad, uniformidad, brecha de energía y transmitancia) para ser aplicadas como capa conductora de electrones en celdas solares de perovskita orgánica, y cuyas características son comparables con películas de TiO_2 crecidas por erosión iónica.

1.8. Objetivos.

1.8.1. Objetivo general.

Preparar capas de dióxido de titanio (TiO_2), conformadas por una película densa continua y otra mesoporosa, con las características adecuadas para funcionar como conductor de electrones en una celda solar de perovskita orgánica.

1.8.2. Objetivos específicos.

Películas de TiO_2 densas continuas

- I. Variando las condiciones, tanto de síntesis en el método de sol-gel como de depósito en la técnica de centrifugado, obtener películas de TiO_2 densas continuas
- II. Obtener películas densas continuas de TiO_2 utilizando la técnica de erosión iónica.
- III. Después de llevar a cabo la caracterización morfológica-estructural, de composición y eléctrica de las películas elaboradas, comparar sus características y determinar las ventajas y desventajas de los dos métodos de depósito usados

Películas de TiO_2 mesoporosas

- IV. Optimizar las condiciones de preparación, por sol-gel y centrifugado, de películas de TiO_2 mesoporosas.

Capa de TiO_2

- V. Conformar la capa de TiO_2 , mediante el depósito de una película densa continua y otra mesoporosa, con las características adecuadas para ser usadas como capa transportadora de electrones en una celda fotovoltaica de perovskita orgánica.

Capítulo 2. Conceptos básicos.

2.1 Semiconductores.

Los electrones en un átomo se encuentran confinados a moverse en orbitales de una energía determinada; a los contenidos en los orbitales más alejados del núcleo se les conoce como de valencia. Cuando los átomos se unen para formar un sólido, los orbitales se separan formando bandas de niveles energéticos accesibles o no para dichos electrones. La banda de energías más bajas se llama de valencia; después hay una banda de energías prohibidas, conocida también como brecha de energía; y posteriormente está la banda de conducción, donde los electrones pueden moverse libremente. Cuando se trata de materiales conductores la banda prohibida es pequeña, cercana a los 0 eV: mientras que para los materiales aislantes ésta es grande, mayor a los 2 eV. En el caso de los semiconductores, la brecha de energía se encuentra en un punto intermedio en comparación con la del material conductor y el material aislante, cercano a 1 eV pero menor a 2 eV, *Simon 1981*.

Para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción es necesario proveerle de energía, por ejemplo, la de un fotón, y una vez en la banda de conducción puede moverse libremente entre los niveles energéticos ahí accesibles.

Un electrón que abandona la banda de valencia deja en ésta una ausencia, conocida como hueco, el que tiene asociada una carga positiva.

2.1.1 Pares electrón-hueco.

En todos los semiconductores los átomos se encuentran unidos mediante enlaces covalentes, lo que significa que los átomos comparten los electrones de valencia con el objetivo de cumplir con la regla del octeto, esto es, de tener ocho electrones en los orbitales de valencia, *Yu 2010*.

El hueco es, entonces, el resultado de que un electrón en un enlace covalente gane suficiente energía como para romper dicho enlace y pasar a la banda de conducción. Tal enlace puede reestablecerse con otro electrón que rompa su propio enlace, el que deja en su lugar un hueco. Así entonces el proceso de

electrones de valencia que reestablecen enlaces rotos puede verse como un transporte de huecos, siendo este el modo mediante el cual los semiconductores transmiten la corriente, *Simon 1981*.

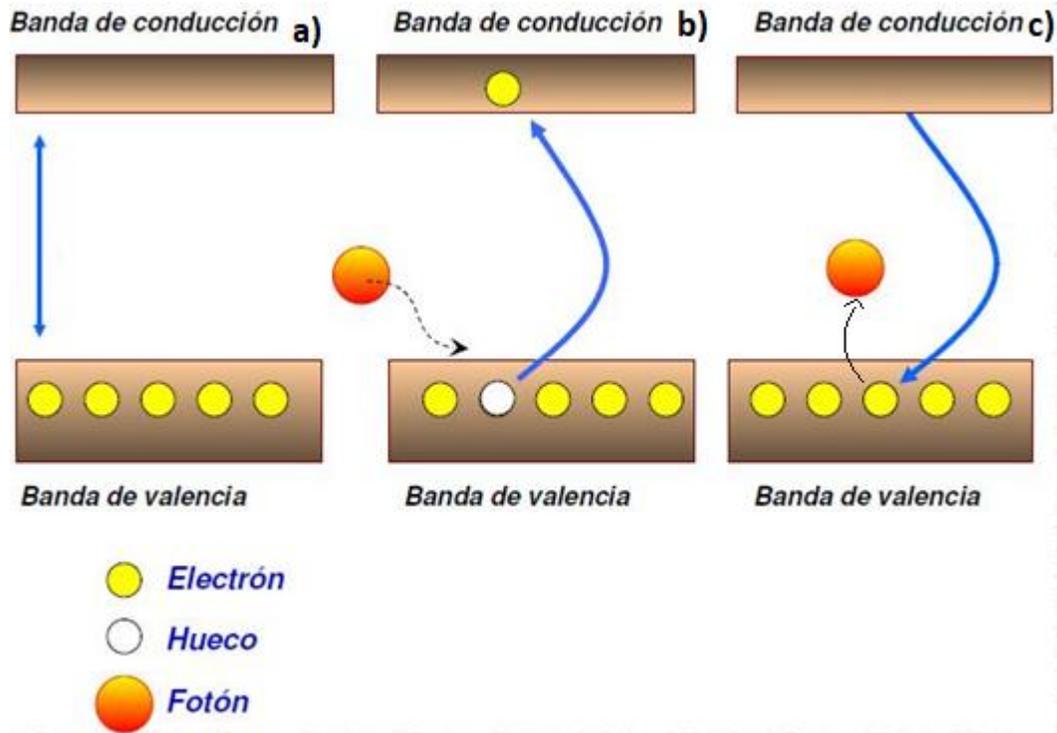


Figura 6. Generación de un par electrón-hueco en un semiconductor: bandas de energía a) antes y b) después de absorber un fotón. c) Extinción del par electrón-hueco. Modificada de *varinia.es 2009*.

2.1.2. Uniones P-N.

Los semiconductores tipo N son aquéllos a los que se les han agregado átomos con una valencia mayor, por lo que habrá electrones que no puedan establecer enlaces, provocando que dichos electrones se comporten como libres. Se dice entonces que los portadores de carga mayoritarios en este caso son electrones.

Para los semiconductores tipo -P los átomos agregados tienen valencia menor, por lo que producen una ausencia de electrones, *i.e.* huecos, los que se convierten en los portadores de carga mayoritarios.

Cuando se une un semiconductor tipo-P con uno tipo-N, cerca de la unión los electrones libres de la zona N se combinan con los huecos de la zona P, aniquilándose mutuamente y dejado en su lugar una región

de aniones en el lado del semiconductor tipo-P y cationes en el tipo-N (ver Fig. 7). En dicha región, denominada de *agotamiento* por que no contiene portadores de carga, se crea un campo eléctrico producto de los iones generados, *Albella et al. 2010*.

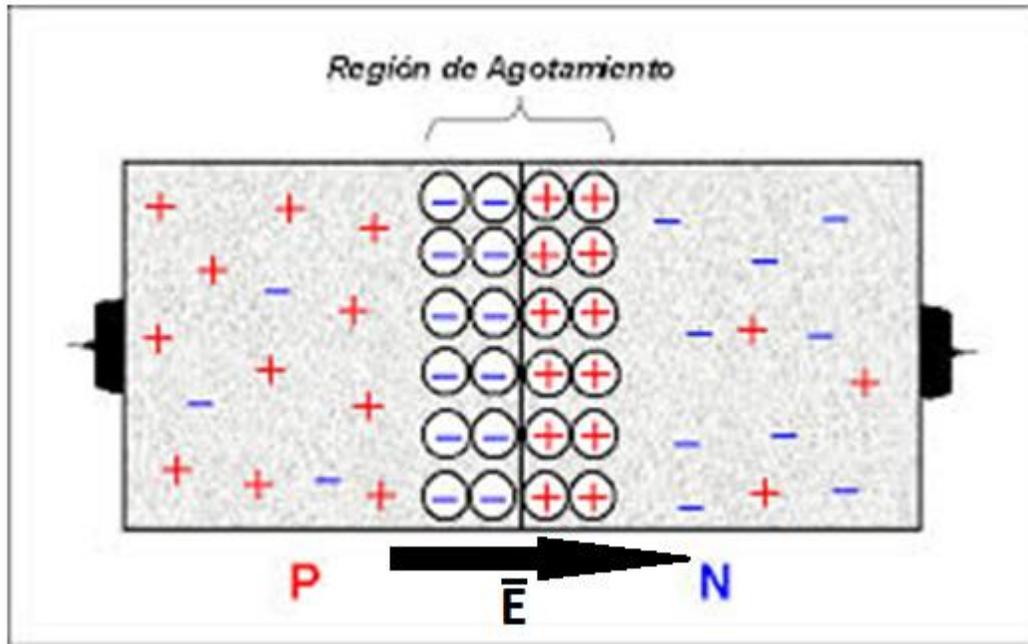


Figura 7. Unión P-N, con la zona de agotamiento formada en el centro de la unión y el campo eléctrico generado, modificada de *Gómez et al (2009)*.

2.2 Efecto fotovoltaico.

Se define al efecto fotovoltaico como la capacidad de un material para convertir la luz absorbida en electricidad, *Kun et al. 2006*.

Para poder ser absorbidos, la energía de los fotones debe de ser igual o mayor a la banda prohibida del material y su longitud de onda no debe exceder el tamaño del mismo, *Green et al 1981*.

Al ser absorbido, la energía del fotón es transferida a un electrón, haciendo a este capaz de salir de la banda de valencia y pasar a la banda de conducción, dejando un hueco en aquel espacio que ocupaba, *Wang et al. 2015*.

En las uniones P-N, el campo eléctrico de la zona de agotamiento permite separar y transportar los electrones y huecos, dando lugar a una corriente eléctrica que puede usarse para alimentar un circuito dado, *Nelson et al. 2003*.

2.3 Celdas solares de unión p-n.

En la figura 8 se ilustra una configuración típica de una celda solar de silicio de unión p-n, la que consta de dos diferentes películas de silicio cada una con portadores mayoritarios p y n, electrodos en la parte superior e inferior para poder separar las cargas generadas por el efecto fotovoltaico y dando lugar a una corriente.

El electrodo de la parte superior de la celda solar no abarca toda la superficie de la misma ya que eso evitaría el paso de la luz hacia la unión, es por eso que se colocan pequeños electrodos, comúnmente estos se encuentran acompañados de una capa anti reflejante que sirve para incrementar la cantidad de luz absorbida en la unión y obtener una mayor eficiencia de conversión, *Green et al. 1981*.

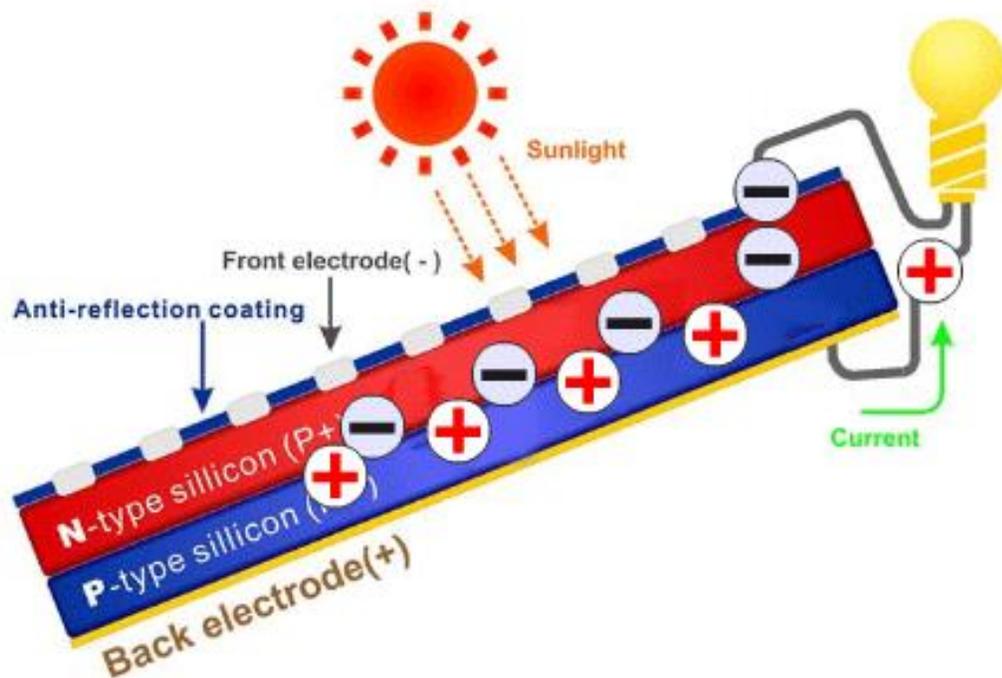


Figura 8. Arquitectura de una celda solar convencional de silicio de unión P-N. Recuperada de Serrano (2017).

2.4 Efecto fotovoltaico en celdas solares de perovskitas orgánicas.

Este tipo de efecto fotovoltaico se le denomina de bulto y se genera debido al rompimiento del centro de simetría del material tipo perovskita, al no poseer centro simetría la perovskita presentará una polarización espontánea, y asociada a ella un campo eléctrico en dirección opuesta al sentido de la polarización que se encargará de separar los portadores de carga generados y evitará que se recombinen, *Green et al. 1981*. El material se puede dividir en regiones, llamadas dominios, con una polarización y por ende un campo eléctrico, en una dirección determinada. La Figura 9a muestra la polarización y el campo eléctrico generado y la 9b la orientación de la polarización en los dominios del material.

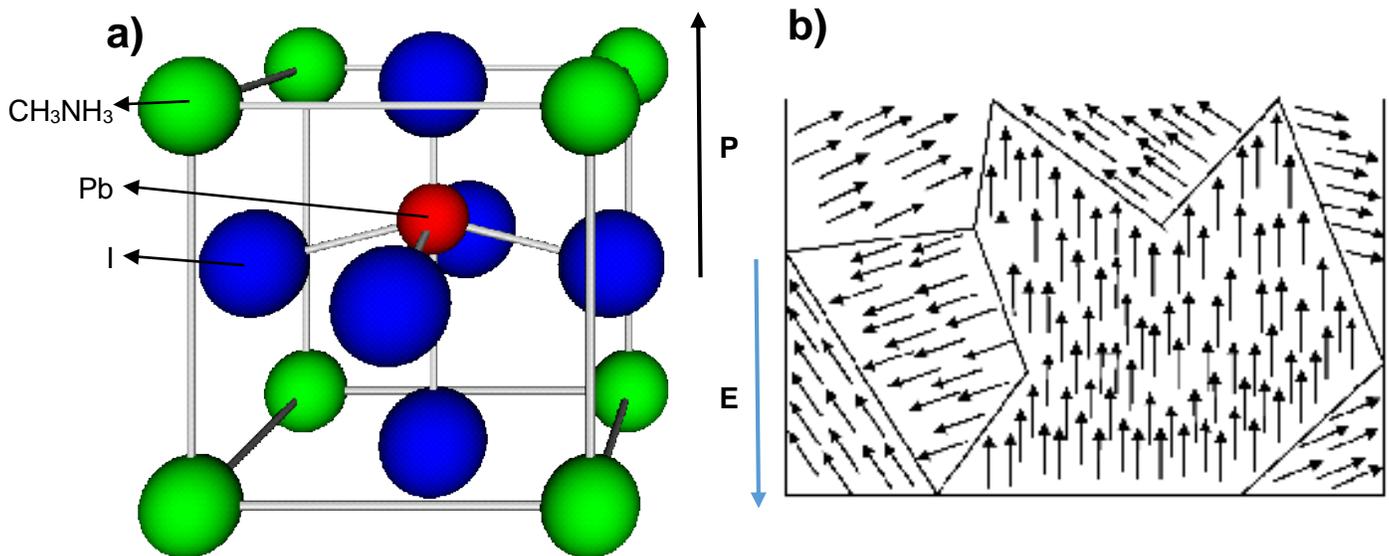


Figura 9. a) Perovskita MAPbI polarizada y el campo eléctrico generado, b) dirección de polarización. Modificada, a) de *Dragosits K. 2001* y b) de *Lloret J. et al. 2007*.

2.5 El TiO₂ como capa conductora de electrones.

La capa conductora de electrones en el caso de celdas solares de perovskita orgánica, está formada por un material con una alta afinidad y movilidad electrónica, esto con la finalidad de que los electrones fluyan a través de él y lleguen al electrodo correspondiente para su recolección, y a su vez los huecos sean bloqueados y redirigidos hacia la capa conductora de huecos, *Yu et al. 1995*.

En las celdas solares de perovskita orgánica se utiliza comúnmente el TiO_2 para la capa conductora de electrones, la que está conformada por una parte densa continua que tiene la función principal de transportar los electrones y encima de ésta, una película mesoporosa la cual aumenta el área de contacto con la perovskita favoreciendo así la colección de electrones, *Horgan et al. 1999*. El TiO_2 es el material más utilizado para esta capa, no solo por su gran abundancia en la naturaleza y bajo costo, *Yu et al. 2001*, sino porque su banda de valencia y conducción están por debajo de la banda de conducción y de valencia de la perovskita orgánica más usada, de metilamonio de yoduro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), abreviada como MAPbI, de este modo el salto electrónico en los niveles energéticos de la banda de conducción provenientes de la perovskita hacia la banda de conducción del TiO_2 es lo suficientemente pequeña como para disminuir las pérdidas por recombinación y favorecer la recolección, *Yasuhiro et al. 2017*. La figura 10 ilustra las bandas de energía de una celda solar de perovskita orgánica MAPbI donde se observa lo cercano en energía (0.2eV) que están la banda de conducción del TiO_2 con la de la perovskita, y del FTO con el TiO_2 , *Nowotny et al. 2011*.

Además, el TiO_2 en películas delgadas con espesores menores a los 250 nm poseen un porcentaje de transmitancia del 65% al 95% para longitudes de onda de 380 nm a 1,000 nm, lo cual permite el paso de la luz hasta la perovskita MAPbI, *Fraas et al. (2010)*.

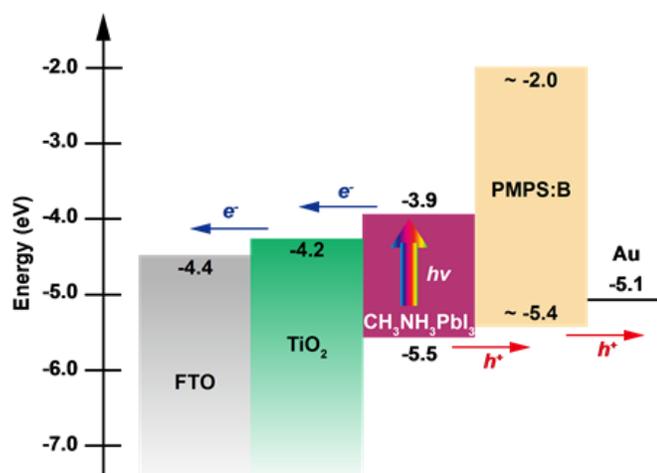


Figura 10. Conformación de las bandas de energía de los materiales involucrados es una celda solar de perovskita MAPbI. Tomada de *Yasuhiro 2017*.

Aunque existen otros materiales cuya banda de valencia y conducción se acoplan a los de la perovskita mencionada, las mayores eficiencias reportadas se han obtenido con el TiO_2 como capa conductora de electrones, *Milos et al. 2015*.

2.6 Películas delgadas.

Los materiales usados en una celda solar, en particular la capa de TiO_2 , están en forma de película delgada. Una película delgada es un material cuyo espesor está en el intervalo de los nanómetros. Éstas son empleadas para un gran número de aplicaciones en la industria y en la investigación, son importantes en la producción de dispositivos ópticos, opto-electrónicos, dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, sonares, juntas de láseres en estado sólido y muchas otras.

Las películas delgadas pueden depositarse empleando diferentes técnicas, ya sean físicas o químicas, ejemplo de ellas son la de centrifugado, erosión iónica, evaporación térmica, serigrafía, inmersión, espurreo, ablación laser, pulverización entre otras, *Nieto et al. 1994*.

Es posible crecer películas delgadas a partir de polímeros, moléculas inorgánicas, moléculas orgánicas, etc. Existen algunos factores que pueden afectar su crecimiento, como la presencia de impurezas o dopantes, la temperatura del sustrato durante el depósito, la orientación del sustrato, etc., *Simonsen et al. 2010*.

Cada técnica de depósito tiene sus ventajas y desventajas. En celdas solares de perovskita orgánica, la técnica más empleada es la de centrifugado ya que es simple y de bajo costo. Sin embargo, la de erosión iónica produce películas de alta calidad y los resultados son fáciles de reproducir, por eso es que fueron las usadas para esta tesis, y en ellas se ahondará enseguida.

2.6.1 Técnica de depósito por centrifugado y sol-gel.

2.6.1.1 Método de sol-gel.

Este método permite elaborar la solución que posteriormente se usará en la técnica de depósito por centrifugado.

Se define como “sol” a la dispersión de partículas sólidas de tamaños entre un nanómetro y una micra en un líquido (suspensión coloidal), donde las partículas se encontrarán suspendidas, *Yu et al. 2001*.

Por su parte, un gel es un estado en el que coexisten las fases sólida y líquida, donde hay una red sólida que cuenta con componentes líquidos.

El método de síntesis por sol gel es un método químico el cual consiste en la transformación de una solución líquida en un gel, posteriormente si a ese gel se le aplica un tratamiento térmico se obtendrá un óxido sólido, *Yu et al. 2001*.

El proceso de sol gel consta de 4 pasos:

- 1.- La formación de la solución. En este paso los precursores o las partículas coloidales son disueltos en un solvente el cual normalmente cuenta con cierta concentración de agua.
- 2.- El gelificado. Donde los precursores son disociados por hidrólisis, *i.e*, por disociación mediante la molécula de agua, para formar monómeros, los cuales a su vez se polimerizan generando cadenas poliméricas.
- 3.- Envejecimiento. Aquí las cadenas poliméricas se vuelven más grandes gracias a la policondensación.
- 4.- Secado. La solución alcanza el estado de gel. Si se deja secar la solución bajo condiciones ambientales se obtiene un aerogel, pero si se usan métodos de secado, como el de meter en un autoclave la solución y dejarla en una atmósfera de oxígeno, se obtendrá un xerogel donde los poros del aerogel son rellenados por las moléculas de oxígeno.

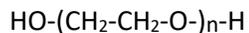
Mediante el método de sol gel se pueden sintetizar materiales cerámicos de alta pureza y gran homogeneidad mientras se emplean temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Las aplicaciones del método en la industria e investigación, abarcan desde la generación de materiales ópticos, o con

funciones mecánicas, de ferroelectricidad, de conducción iónica, funciones biomédicas y crecimiento de películas delgadas, *Yu et al. 2001*.

Pese a sus grandes ventajas, este tipo de síntesis también posee algunas desventajas, especialmente cuando se quiere aplicar para generar cantidades industriales, caso en el que los materiales terminan con un alto índice de permeabilidad y se tiene poco control sobre la porosidad del gel, *Simonsen et al. 2010*.

2.6.1.2 Polietilenglicol y pluronic F-127[®].

Para obtener películas porosas es posible agregar polietilenglicol, abreviado comúnmente como PEG, a la solución creada por sol-gel. Este compuesto es una molécula orgánica tipo poliéter, ilustrada en la figura 11, donde se tiene un polímero con un grupo funcional éter asociado a ella, su estructura química se puede representar de la forma:



Donde n es el número de veces que se repite la cadena $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$.

Su peso molecular depende del valor de n . Es soluble en agua y mientras mayor sea su peso molar, mayor será su solubilidad en un medio acuoso. También es biodegradable, biocompatible y no es tóxica.

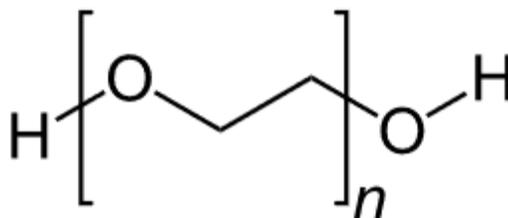


Figura 11. Estructura química de la molécula de PEG. Tomada de *Lee et al. 2009*.

El PEG posee una parte hidrofóbica a lo largo de su cadena polimérica que son metilenos, intercalada con una parte hidrofílica formada por el éter de la molécula. Debido a la presencia de estas dos partes, en un medio acuoso se comienza la formación micelar para disminuir los contactos desfavorables de las partes hidrofóbicas e hidrofílicas. La micela resultante presenta su parte hidrofílica en contacto con el medio acuoso mientras que su parte hidrofóbica se encuentra en el centro de la formación actuando con interacciones iónicas, *Lee et al. 2009*.

Gracias a las micelas es posible obtener estructuras porosas; esto aplicando un tratamiento térmico tras el depósito el cual eliminará las micelas dejando como resultado los poros.

El Pluronic F-127[®] es un copolímero compuesto de tres bloques como se muestra en la figura 12, donde en el centro se encuentra una molécula de polipropilenglicol y en sus costados una molécula de PEG las cuales son hidrofílicas.

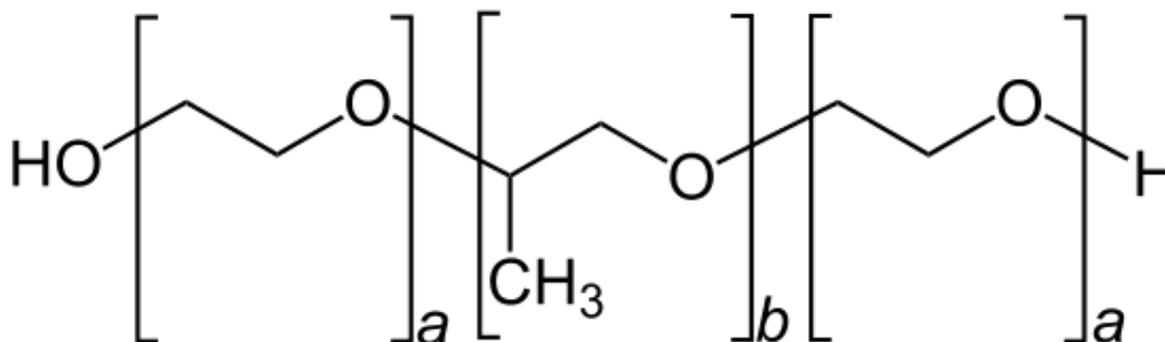


Figura 12. Estructura química de la molécula de Pluronic F-127[®], *Lee et al. 2009*.

Donde a es el largo de la cadena de PEG, la cual es de aproximadamente de 101 repeticiones en su cadena; y b el largo del polipropilenglicol, con 56 repeticiones. Mediante el uso de esta molécula también se pueden generar micelas y obtener poros.

2.6.2 Técnica de centrifugado.

La técnica de centrifugado, conocida por su nombre en inglés como *spin coating*, consiste en la obtención de una película delgada mediante la aplicación de una solución en un sustrato que se hace girar.

Con el uso de esta técnica se obtienen películas delgadas con unos cuantos nanómetros hasta unas cuantas micras de espesor. Los parámetros que influyen en el espesor son la cantidad y viscosidad de la solución empleada, y la velocidad y tiempo de giro. En ciertos casos, dependiendo de la solución, la temperatura y condiciones atmosféricas pueden también influir. Para obtener una película de un espesor dado, se usa una cierta cantidad de solución, se pone a girar, se seca con o sin temperatura, y se repite el proceso, generando cada vez una capa adicional; así que el espesor y las características de la película dependen también del número de capas usadas para formarla y el proceso de secado.

Debido a los espesores que se pueden obtener, la técnica de centrifugado es muy usada para el crecimiento de películas delgadas tanto en la industria como en la investigación científica. Otra de sus grandes ventajas es la capacidad de generar películas uniformes de manera rápida y sencilla, comúnmente en un solo paso, y con un equipo de muy bajo costo en comparación con el necesario en otras técnicas, como la de erosión iónica.

Los equipos de centrifugado poseen diferentes regímenes de revoluciones, aunque por lo regular operan en dos: en revoluciones bajas, que van de las 100 a las 2000 revoluciones por minuto (rpm), empleadas con frecuencia para depositar la solución sobre el sustrato; las altas revoluciones, por encima de las 2000 rpm, se usan para lograr una superficie uniforme.

Normalmente los equipos cuentan con controladores de tiempo (temporizadores), con los cuales se establece el tiempo que la muestra se mantendrá girando.



Figura 13. Equipo de centrifugado. (1) Temporizador para bajas revoluciones y para (2) altas revoluciones, (3) Velocidad de giro baja, y (4) alta, (5) porta sustratos

El equipo cuenta con una base desprendible en la cual se montan los sustratos para ser centrifugados. Después de colocar la base en el equipo, los sustratos se mantienen en su posición por medio de succión, utilizando una bomba mecánica, con lo que se evita que el sustrato se mueva de posición mientras el equipo se encuentra girando. La cantidad de solución que se pone sobre el sustrato es muy variable, entre decenas de microlitros hasta unos cuantos mililitros, todo depende de los espesores que se deseen alcanzar.

El vertido de la solución sobre el sustrato puede realizarse de 3 formas: la primera es mientras el equipo se encuentra en alto total, la segunda es con una velocidad de giro baja y la tercera se puede realizar con una velocidad de giro alta. Cabe destacar que, de la cantidad vertida de solución sobre el sustrato, cerca del 95% es desperdiciada, debido al efecto de la fuerza centrífuga sobre la solución y como consecuencia es lanzada fuera del sustrato dejando sólo una pequeña cantidad en el mismo. Esta es la razón por la cual es posible obtener espesores nanométricos.

Durante las revoluciones, por efecto de la fuerza de giro, la tensión superficial de la solución y la adhesión al sustrato, se logra obtener una correcta difusión generando una superficie uniforme a lo largo de la película. Si el sustrato posee una forma circular, y el depósito se realizó exactamente en su centro con suficiente solución, se obtendrá como resultado una película delgada uniforme en áreas que pueden llegar a ser de decenas hasta centenas de nanómetros. En sustratos cuadrados se puede generar una película uniforme con excepción de las zonas cercanas a las esquinas las cuales reciben una menor cantidad de solución.

Existe una ecuación mediante la cual se puede calcular un estimado del espesor de la película a partir del número de revoluciones por minuto empleadas, cabe destacar que el valor calculado discrepa del valor real obtenido ya que no todas las soluciones tienen la misma viscosidad:

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{w}}$$

Donde t representa al espesor y w el número de rpm empleadas.

Normalmente durante la técnica de centrifugado se pueden obtener pequeñas marcas en la película, esto se debe a que al momento de entrar en contacto la solución con el sustrato girando, se generan diminutas gotas las cuales rebotan hacia otras partes del sustrato formando las imperfecciones, tal como le muestra la figura 14.

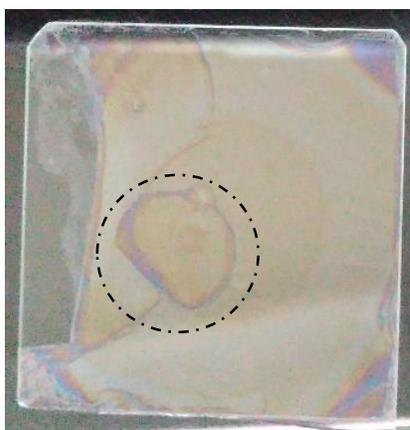


Figura 14. Película delgada de TiO_2 con defectos sobre la superficie formados durante el depósito por centrifugado.

El tiempo de giro por depósito depende de la solución empleada y el espesor que se desea obtener. De acuerdo con lo reportado por *Chiang et al. 2014*, para soluciones de agua, metanol, etanol, acetona y clorobenceno, es suficiente hacer girar el equipo por un máximo de 30 segundos, mientras que, para soluciones con glicerol, diclorobenceno, entre otras, se necesitan tiempos de giro mayores a los 30 segundos para obtener buenos depósitos, todo lo anterior a 2,000 rpm.

En la actualidad la técnica de centrifugado es muy empleada para la preparación de todas las capas constituyentes de una celda solar de perovskita orgánica, tal como se reportan *Chiang et al. 2009* y *Jeon et al. 2014*, esto por su simplicidad y bajo costo.

2.6.3 Erosión iónica.

La técnica de erosión iónica es muy utilizada hoy en día en la industria y en la investigación para generar películas delgadas o recubrimientos con espesores desde algunos nanómetros hasta pocas micras. Mediante esta técnica es posible crecer materiales conductores, semiconductores y aislantes uniformes.

La erosión iónica consiste en la erosión de átomos o moléculas de la superficie de una pastilla, llamada blanco, del material que se desea depositar. Para extraer estos, el blanco es bombardeado por iones que transfieren momento a los átomos o moléculas de la superficie del blanco, permitiéndoles abandonar el mismo. El material extraído se encuentra fuera de equilibrio termodinámico, por lo que, al entrar en contacto con el sustrato u otra superficie, formará una película delgada.

El proceso de erosión iónica se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío, donde se alcanza primero un alto vacío, *i.e.* una presión base del orden de 10^{-5} Torr, con el objetivo de minimizar el número de partículas provenientes del ambiente, que puedan incorporarse al depósito.

Una vez alcanzado el alto vacío, se introduce un gas inerte, el cual comúnmente es argón o un gas noble que no haga reacción con el material erosionado. El blanco que se desea erosionar se coloca sobre el cátodo del sistema, mientras que el sustrato normalmente se pone sobre el ánodo, entre estos se establece una diferencia de potencial que permite a los electrones ganar energía para ionizar el gas, comúnmente argón, generando un plasma con los iones que bombardearán el blanco.

El cátodo forma parte del llamado *cañón de erosión*, que es el instrumento usado para proveer el voltaje, que puede ser de *corriente directa* (DC) o de radiofrecuencia (RF). El voltaje de DC se usa para la erosión de blancos metálicos o semiconductores ya que éstos se cargan negativamente al ponerlos en contacto con el cátodo, atrayendo así los iones del gas, que tienen carga positiva. El voltaje de RF es utilizado comúnmente para materiales aislantes con el fin de que los electrones que ganan energía para ionizar el gas de arrastre, no tengan trayectorias lineales que los dirijan hacia las paredes de la cámara en vez de

mantenerlos en la zona donde deben erosionar el blanco; además durante la parte positiva del campo eléctrico aplicado, los iones del gas de arrastre serán acelerados hacia la superficie del blanco, erosionándolo, mientras que en la parte negativa del campo, se removerán dichos iones de la superficie del blanco, *Angelo et al. 2013*.

La introducción del gas inerte generará un aumento en la presión base de la cámara; comúnmente se suele trabajar con presiones del orden de 10^{-3} Torr. Si la presión de gas es muy pequeña, las colisiones entre los iones y los átomos del blanco serán pocas por lo que se tendrá poca erosión; si por el contrario se tiene una muy alta presión, los electrones colisionarán con los átomos antes de ganar energía suficiente para poder ionizarlos, *Smith et al. 2015*. Es por eso que se debe encontrar la presión óptima del gas de que dé lugar a la formación del plasma y posterior erosión del blanco. Las principales variables que se deben considerar en la erosión iónica son la presión generada por el gas y la de voltaje aplicado.

Durante el proceso de erosión iónica es posible introducir un gas adicional al de para provocar una reacción con los átomos extraídos del blanco, y así obtener un depósito de composición diferente al del blanco. Así, por ejemplo, los átomos erosionados de un blanco de Ti pueden hacerse reaccionar con oxígeno para formar un depósito de TiO_2 .

La figura 15 ejemplifica el proceso de erosión iónica.

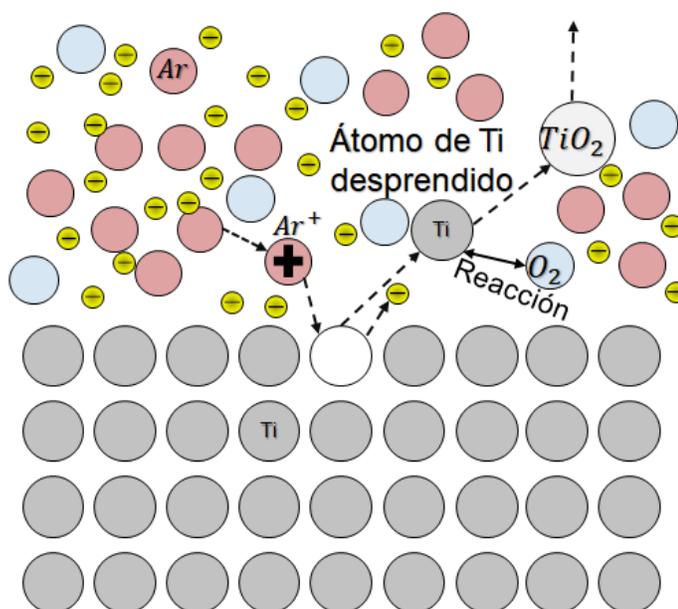


Figura 15. Erosión iónica de un blanco de Ti y reacción con O_2 para la formación de molécula de TiO_2 .

Se puede aumentar la cantidad de átomos ionizados utilizando una configuración de imanes colocados debajo del cátodo, de modo que las líneas de campo magnético obliguen a los electrones a orbitar en trayectorias helicoidales cerca del blanco, de este modo los electrones ionizarán más átomos cerca del blanco, aumentando la tasa de erosión del mismo. Cuando se usan estos imanes se dice que la técnica es de erosión iónica *tipo magnetrón*.

Para realizar depósitos más uniformes, los equipos de erosión iónica cuentan con un sistema de rotación que hace girar al sustrato, haciendo que la acumulación de material sea similar en toda el área del sustrato.

Algunos equipos cuentan con un calefactor en el que se pone el sustrato donde se depositará la película, lo que permite obtener depósitos cristalinos *in situ* y a menores temperaturas respecto a las necesarias para alcanzar la cristalización *ex situ*.

Las ventajas de la erosión iónica es que es posible obtener depósitos de alta uniformidad y gran calidad, aunque los tiempos de preparación de la cámara, el vacío, la estabilización del calefactor y la estabilización del plasma suelen ser largos comparados con otras técnicas.

Capítulo 3. Metodología.

3.1 Películas delgadas de TiO₂ por técnica de centrifugado.

3.1.1 Procedimiento para el depósito de la capa continua de TiO₂ por el método de centrifugado.

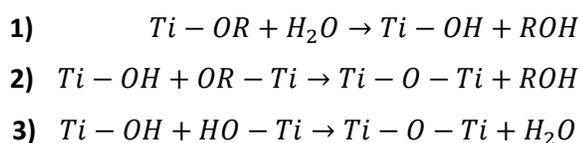
Este apartado tiene la finalidad de detallar el proceso experimental para obtener una solución de TiO₂ lista para depositarse por la técnica de centrifugado, y cómo realizar el depósito de manera óptima.

Para poder llevar a cabo la reacción por sol-gel, es necesario contar con un medio donde disolver los reactivos, en este caso el etanol (C₂H₅OH), el cual será nombrado como EtOH, quién realiza la función de medio solvente. En total se emplean 16 ml de etanol (Jalmek, 99.5%) los cuales son repartidos en 2 vasos de precipitado en cantidades iguales, *i.e.* de 8 ml por vaso.

Los vasos con etanol, a los que se les introdujo un agitador magnético, se colocan en una parrilla de agitación a 250 rpm, la agitación cumple la función de lograr la correcta mezcla del solvente y los reactivos.

Al primer vaso se agregan 0.4 ml de agua desionizada, la cual posteriormente reaccionará con el tetraisopropóxido de titanio (C₁₂H₂₈O₄Ti, Aldrych, 97%), también abreviado por sus siglas en inglés como TTIP (titanium tetraisopropoxide), que es el precursor del TiO₂. La cantidad de agua es relativamente poca, más que suficiente para llevar a cabo el proceso de hidrólisis. Inmediatamente después se agregan 0.2 ml ácido nítrico (HNO₃, Jalmek 64%) para asistir al agua durante el proceso del hidrólisis. Como resultado final se obtiene una solución de etanol, agua desionizada y ácido nítrico.

Una vez formada la primera solución se trabaja en la segunda. A los 8 ml de etanol se agregan 2.3 ml de TTIP. La primera solución preparada ahora es colocada en esta segunda solución de modo que el proceso de hidrólisis para la formación del TiO₂ dé comienzo, *Simonsen et al. 2010*. La reacción que se lleva a cabo entre el precursor y el agua es la siguiente:



Donde Ti es el titanio, O representa a la molécula de oxígeno y R es el grupo alcóxido contenido en el TTIP. Tal como lo muestra la reacción, tras haber reaccionado el agua con el TTIP y separar el grupo OR, el producto resultante es una molécula de TiO_2 y otra de H_2O . El HNO_3 sirve para obtener una mejor hidrólisis y alentar el proceso de policondensación por lo que la solución tardará más en volverse un gel.

La solución resultante, que tiene una fluidez comparable con la del agua y un leve tono amarillo transparente, debe dejarse en agitación por lo menos 20 minutos antes de ser utilizada debido a que se requiere de un tiempo de *envejecimiento*, en donde se forman grandes cadenas poliméricas las que finalmente dan lugar al *gel*.

Mediante una pipeta se vierte una cantidad de la solución en un substrato de vidrio o FTO (Sigma-Aldrich, $10 \Omega/\square$ y espesor 750 nm) ya colocado en el equipo de centrifugado y girando a la velocidad escogida, de tal manera que, por acción de la fuerza centrífuga, el material se esparcirá sobre el substrato dando lugar a la capa deseada, cuyo espesor estará determinado en gran medida, por el tiempo que se mantenga girando el substrato. Se pueden realizar más de un solo depósito siguiendo el mismo proceso.

Como en este trabajo no se desea obtener un gel como producto final, sino una solución líquida con alta fluidez, se debe prestar continua atención a la viscosidad de la solución.

Durante toda la síntesis la solución se mantiene en un baño frío colocando hielos alrededor del vaso de precipitados, y después se guarda en un refrigerador a 0° para preservar su fluidez, de este modo se puede conservar la solución hasta por 8 días sin un cambio notable en su viscosidad.

Tras haber, realizado el depósito, se le aplica un tratamiento térmico en un horno a $500^\circ C$ de media hora para poder formar TiO_2 con la fase cristalina de anatasa, es posible obtener un poco de la fase de rutilo, pero para eso es necesario calcinar a $550^\circ C$ y dar un tratamiento térmico por al menos tres horas como se demuestra más adelante, de este modo se obtiene una capa densa continua de TiO_2 .

3.1.2 Procedimiento para el depósito de la capa mesoporosa por centrifugado.

Una vez obtenida la capa continua de TiO₂ sobre los sustratos de vidrio o FTO, se deposita la capa mesoporosa.

La misma solución preparada para el crecimiento de la capa continua es usada en la capa mesoporosa, solo que se agrega una molécula orgánica formadora de micelas para generar los poros, *Sun et al. 2012, Zambrano et al. 2011*. En este trabajo se usaron dos tipos de moléculas, ambas de Sigma Aldrich: el PEG 3,350 mn y el Pluronic F-127[®], y cuyas composiciones químicas fueron descritas en el capítulo 2.

Así entonces, después de agitar durante 20 minutos la solución original, a ésta se le agregan el PEG o el Pluronic en las cantidades escogidas y se deja en agitación nuevamente, a 600 rpm durante un tiempo de 90 minutos.

Es importante mantener la solución final a temperaturas entre los 3 °C y 5 °C para retrasar el proceso de policondensación y evitar el gelificado.

La adición de PEG o Pluronic permitirá formar micelas, el tamaño de éstas dependerá del tamaño de la molécula empleada y el tiempo de agitación, *Ramírez et al. 2009*.

Transcurridos el tiempo de agitación, se toman 0.5 ml de la solución con una pipeta y se vierten sobre el centro del sustrato colocado en el equipo de centrifugado, el que y está girando a 5,000 rpm. El flujo que sale de la pipeta debe de ser continuo y no por goteo para disminuir las imperfecciones formadas por gotas en la superficie de la película. Durante 20 segundos se deja girar el sustrato con la solución. Posteriormente el depósito se retira del equipo y se coloca en una parrilla a 80 °C durante 5 minutos para evaporar parte de la materia orgánica localizada en la película. Después dicho depósito calcina en un horno, a 500 °C durante una hora, para remover toda la materia orgánica y las micelas formadas por el PEG o Pluronic las que dejan los poros en el lugar que ocupaban *Ramírez et al. 2009*.

Si es necesario se pueden depositar varias capas repitiendo el mismo proceso para obtener una capa mesoporosa con mayor espesor.

3.2 Procedimiento para el depósito de películas de TiO₂ por erosión iónica.

Para depositar películas delgadas de TiO₂ mediante el método de erosión iónica se utilizó una cámara de vacío marca Intercovamex, con un cañón de DC; el blanco utilizado fue de titanio y los sustratos sobre los cuales se realizaron los depósitos fueron de vidrio y FTO (Sigma-Aldrich, 10 Ω/□ y espesor 750 nm). La presión base de la cámara, alcanzada con una bomba turbomolecular, fue de entre 3×10^{-6} Torr y 5×10^{-6} Torr.

La separación entre el blanco y el sustrato fue de 8 cm mientras que, por cuestiones del equipo, la separación del sustrato respecto al calefactor fue de 1 cm, aunque cabe notar, la temperatura reportada fue medida directamente en la superficie del sustrato.

Una vez que el sustrato alcanzó la temperatura establecida (250 °C, 325 °C, o 380 °C) se dejó una hora más para asegurar que no hubiera variaciones durante el depósito.

Estabilizada la temperatura del calefactor, el gas de Ar se introdujo a la cámara, hasta tener una presión de 5.5×10^{-3} Torr, y se esperaron 5 minutos para asegurarse que la presión se estabilizara. Posteriormente, mediante el cañón de DC, se aplicó la potencia. En el presente trabajo se utilizaron diferentes potencias, de 70 W, 100 W, 120 W y 150 W, con las que se generaba el plasma color lila característico del argón ionizado (ver figura 16).



Figura 16. Plasma de Ar generado en la técnica de erosión iónica.

Por veinte minutos se dejaba este plasma erosionando el blanco para limpiar su superficie. En todo este tiempo existe un obturador que evita se deposite material en el sustrato durante el proceso de limpieza.

Terminada la limpieza del blanco, se introduce oxígeno para que reaccione con los átomos de Ti desprendidos de la erosión del blanco, de modo que se forme la molécula de TiO_2 y posteriormente se deposite sobre el sustrato. Para este trabajo la presión de $\text{Ar}+\text{O}_2$ se ajustó a 2.5×10^{-3} Torr donde se tuvo una mezcla de oxígeno al 9% respecto al argón.

Haciendo girar a 3 rpm el porta sustrato, se quita el obturador permitiendo que inicie el proceso de depósito. El tiempo de depósito fue de 120 minutos.

La Figura 17. ilustra el proceso de erosión iónica previamente descrito, donde se muestran los electrones ionizando a los átomos de argón, el desprendimiento del titanio de la superficie del blanco tras el impacto por parte del argón, la reacción del titanio con el oxígeno y finalmente el depósito de la molécula de TiO_2 sobre la superficie del sustrato.

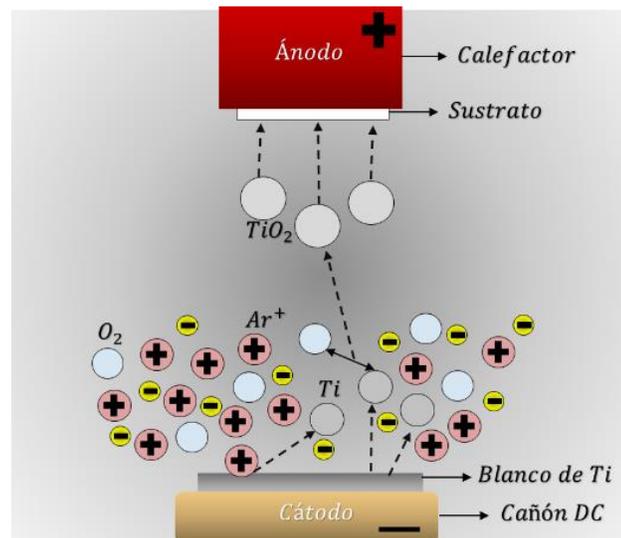


Figura 17. Proceso de erosión iónica usado para depositar películas de TiO_2 .

3.3 Técnicas de caracterización empleadas.

3.3.1 Difracción de rayos-x (XRD).

Mediante esta técnica se determinó la existencia y el tipo de fase cristalina de las películas crecidas.

La técnica de difracción de rayos-x (XRD, del inglés *x-ray diffraction*) se basa en el fenómeno de difracción el cual consiste en la interacción de ondas electromagnéticas con un material que posee dimensiones comparables con la longitud de onda de la radiación utilizada. La primera persona en descubrir los rayos-x fue W.C. Röntgen en 1895. Él observó que estos rayos atravesaban el cuerpo humano, pero desconocía su naturaleza, por eso les denominó rayos-x, *zhu et al. 2011*.

Los rayos-x son generados cuando un cierto material es bombardeado con electrones a altas velocidades, los que se usan para remover electrones de los orbitales internos de los átomos del material, dejando a los átomos fuera de estabilidad, provocando que electrones en orbitales superiores decaigan para llenar los orbitales internos vacíos, emitiendo la energía liberada en forma de un fotón de rayos-x. El material comúnmente empleado para la generación de rayos-x es de cobre, *zhu et al. 2011*.

Los rayos-x generados se hacen incidir a un ángulo θ sobre el material y son difractados por los átomos; tales rayos difractados tendrán una interferencia constructiva si cumplen que su diferencia de camino óptico es un múltiplo entero, n , de la longitud de onda de la luz. En la geometría de figura 18, donde se consideran átomos en planos cristalinos separados una distancia d , la interferencia constructiva se cumple cuando se cumple la llamada Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}(\theta)$$

Con n = un número entero.

λ = longitud de onda de los rayos-x.

d = la distancia de planos entre la red cristalina.

θ = el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Se analizan los rayos-x que inciden sobre la superficie del cristal y son difractados con cierto ángulo y que se encuentren en fase, por lo que forman interferencia constructiva. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π .

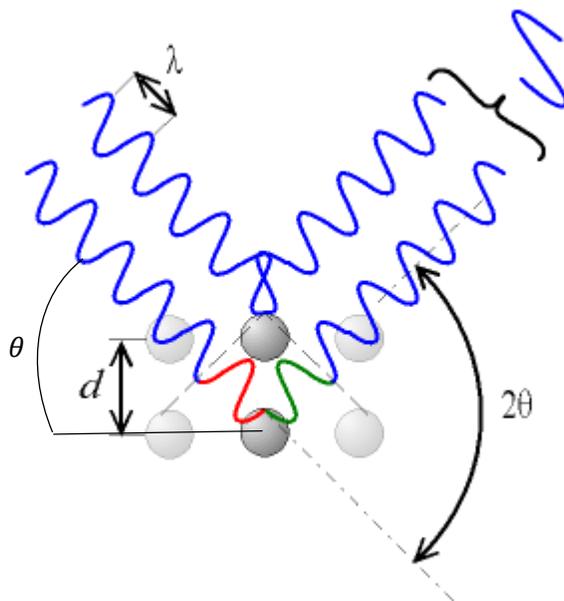


Figura 18. Difracción de dos ondas con interferencia constructiva, modificada de *Pauling et al. 2016*.

La intensidad de los haces difractados es registrada por un detector que se mueve en el ángulo 2θ . De tal manera que se puede tener una gráfica, llamada *difractograma*, de la intensidad registrada con respecto al ángulo 2θ . Mediante la Ley de Bragg, se pueden relacionar los valores del ángulo en los que existen máximos de difracción, con la distancia entre planos, y con ello se determina la estructura cristalina del material. Dependiendo de la configuración del equipo es posible analizar tanto polvos como películas delgadas, *Pauling et al. 2016*.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Mediante la técnica conocida como SEM (siglas para el término en inglés *scanning electron microscopy*), es posible obtener imágenes electrónicas de alta resolución de la superficie o de la sección transversal del material estudiado. La resolución puede ser de decenas de nanómetros hasta micras.

La técnica funciona mediante el principio de la interacción de electrones con los átomos del material a estudiar. Para que dicha interacción se lleve a cabo, es necesario acelerar los electrones mediante el uso de un campo eléctrico; comúnmente se utiliza un filamento de tungsteno para la generación de los electrones a acelerar. Mediante un arreglo de lentes magnéticos se disminuye el tamaño del haz de electrones generados de modo que éste se enfoque en un punto específico. Cuando el haz de electrones acelerados incide sobre el material existen múltiples interacciones; una es que los electrones al chocar contra los átomos, reboten, por lo que se llaman *electrones retrodispersados*; otros electrones al chocar, pueden transferir parte de su energía a electrones de la muestra, liberándolos, tales electrones son conocidos como *secundarios*, *Skoog et al. 2007*.

Los electrones secundarios, pueden ser recogidos por un detector colocado a un cierto ángulo de la muestra; la cantidad de electrones recogidos varía de acuerdo a la morfología de muestra (las protuberancias permiten que los electrones lleguen más fácilmente al detector, al contrario de los hundimientos). Con la variación en la cantidad de electrones a lo largo de una muestra, se puede construir una imagen que se relaciona con la morfología.

3.3.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Esta técnica, denominada como AFM por sus siglas en inglés *atomic force microscopy*, permite obtener, al igual que la técnica de SEM, imágenes de topografía a escala micrométrica y nanométrica, de una manera simple y en muestras tanto conductoras como aislantes, en forma de pastilla o película, en medios sólidos y líquidos, biológicas e inertes.

El AFM consta de una punta colocada sobre un cantiléver; cuando la punta, idealmente terminada en un átomo, se acerca a la superficie del material, experimenta una repulsión debido a las fuerzas de Van Der Walls con los átomos de la superficie, causando la deflexión del cantiléver. Tal deflexión hará que un

láser reflejado en el cantilever incide en posiciones diferentes en un fotodetector, de modo que en zonas de la muestra donde la altura sea mayor, el cantilever se flexionará generando un cambio en la posición del láser respecto al fotodetector, (ver figura 19). El desplazamiento del láser en el fotodetector estará relacionado entonces con la altura a la que se encuentran los átomos en la muestra. Así entonces, barriendo con el cantiléver la muestra y registrando la posición del láser en el fotodetector, es posible formar una imagen de topografía.

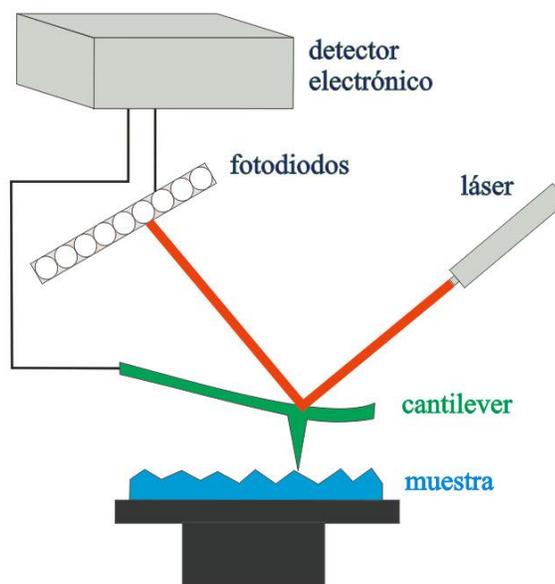


Figura 19. Esquema de un equipo de AFM. Modificada de *Skoog et al. 2007*.

En esta técnica es necesario que las alturas a lo largo de la superficie no varíen en más de unas cuantas micras, de lo contrario la punta podría chocar y dañarse fácilmente.

3.3.4 Espectroscopía ultravioleta-visible.

La técnica es empleada para medir la absorbancia y la transmitancia de una muestra a diferentes longitudes de onda. Aunque utiliza una fuente de luz que abarca la región desde el infrarrojo cercano (NIR), pasando por el visible (vis), hasta el ultravioleta cercano (UV), se conoce sólo como espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-vis), por lo que abarca desde los 380 nm hasta los 780 nm.

La luz se hace pasar por un monocromador que la separa en sus diferentes longitudes de onda, posteriormente mediante una rendija se escoge un haz de luz monocromático que se hace incidir en la muestra y la atraviesa para dirigirse a un detector. De esta manera se podrá formar una gráfica de la intensidad de la luz transmitida en función de la longitud de onda en lo que es llamado el *modo de transmisión*; o bien, puede usarse la intensidad de la luz absorbida y con esto se tiene el *modo de absorción*, *Skoog et al. 2007*. Al equipo que realiza esta caracterización se le conoce como espectrofotómetro el cual, por lo regular, cuenta con su propia fuente de emisión de luz.

Las muestras analizadas pueden ser tanto sólidas como líquidas, sólo deben cumplir con la condición de que permitan el paso de luz.

3.3.4.1 Modelo de Tauc.

El Modelo de Tauc, también conocido como gráfica de Tauc, es usado para determinar la brecha de energía de los materiales. Aquí, a partir de los datos determinados por la espectroscopía UV-Vis en el modo de absorbancia, se grafica el término $\alpha h\nu^{1/r}$ contra la energía de la luz la cual depende de la longitud de onda, donde h es la constante de Planck, α es el coeficiente de absorción del material, ν es la frecuencia del fotón y r está determinado por el modo de transición de banda del material, *Stenzel et al. 2005*:

$r = 1/2$ para transiciones permitidas directas.

$r = 3/2$ para transiciones no permitidas directas.

$r = 2$ para transiciones permitidas indirectas.

$r = 3$ para transiciones no permitidas indirectas.

La brecha de energía se obtiene de la extrapolación de la parte lineal de la curva, tal como lo muestra la figura 20.

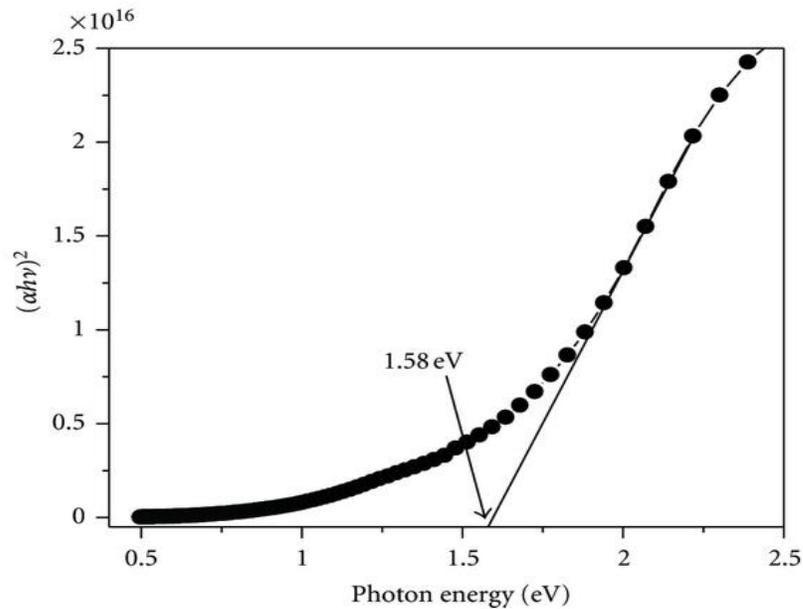


Figura 20. Gráfica de Tauc para determinar el valor de la brecha de energía. Tomada de *Davis et al. 1970*.

Extrapolada al eje de las abscisas, el valor en donde toque este eje corresponde al valor de brecha de energía del material (Stenzel et al. 2005), ya que el punto de partida donde comienza el crecimiento lineal en la gráfica denotará el comienzo de la absorción de la luz por parte del material.

3.3.5 Medición de Kelvin o cuatro puntas.

Normalmente los equipos para medir resistencia, como los multímetros, funcionan mediante el uso de dos cables a través de los cuales se aplica una corriente y se mide el voltaje, de modo que la resistencia se calcula con la ley de ohm:

$$R = \frac{V}{I}$$

Sin embargo, esta medida incluye no solo la resistencia del material sino también las de ambos cables, lo que introduce un error significativo si la resistencia del material es baja (menor a los 10Ω), caso en el que es mejor usar el método de cuatro puntas. Más aún, como la medida es superficial, es la utilizada en el caso de películas delgadas. Dicho método utiliza 4 puntas en lugar de dos, que se colocan alineadas sobre la superficie de la muestra. La corriente se aplica en las puntas exteriores mientras el voltaje se mide entre las puntas interiores, i.e, entre los puntos A y B señalados en el circuito equivalente de la figura 21.

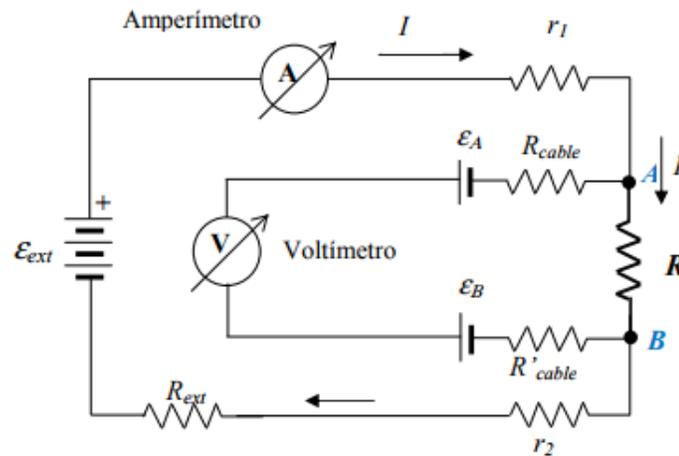


Figura 21. Circuito equivalente de método de cuatro puntas. Tomada de *Honsberg 2017*.

El amperímetro se ubica entre las dos puntas de los extremos y el voltímetro entre las dos puntas internas. De este modo entre las puntas de los extremos aplicará una corriente que no circulará en las puntas internas debido a la alta resistencia del voltímetro, sin embargo, dicho instrumento sí registrará el voltaje entre las puntas interiores, originado por la corriente aplicada en las puntas exteriores. Finalmente, por ley de Ohm, una vez que se hayan registrado los valores del voltaje respecto a la corriente, es posible obtener el valor de la resistencia del material, *Chandra et al. 2010*. Así, con el arreglo de cuatro puntas, se elimina la contribución de la resistencia del cableado ya que ahora la corriente aplicada y el voltaje medido no se hacen con los mismos cables.

Cabe mencionar que las cuatro puntas también pueden colocarse no alineadas, sino formando un cuadro, en las esquinas del mismo, caso en el que la corriente se aplica entre los dos extremos de una

diagonal y el voltaje se mide en las puntas restantes. Esto cambia el circuito asociado pero el análisis es similar.

La resistencia obtenida el método de cuatro puntas suele conocerse como *resistencia de hoja* o de *cuadro* y se reportan en unidades de Ohm/cuadro (Ω/\square).

Capítulo 4. Análisis de resultados.

En este capítulo se presentan los resultados sobre el estudio de las películas delgadas de TiO_2 crecidas por dos técnicas: i) la de recubrimiento por centrifugado combinado con la síntesis por sol-gel y ii) la de erosión iónica. En el primer caso se optimizó la solución utilizada en el método de sol-gel, las condiciones de preparación de películas continuas y homogéneas, y las condiciones de preparación de películas mesoporosas. En cuanto a la erosión iónica, se variaron las condiciones de depósito para obtener películas homogéneas y continuas, las que se compararon con las obtenidas en el punto anterior por sol-gel. De las muestras se caracterizó la topografía, mediante el uso de AFM y SEM; la estructura cristalina, por medio de XRD; el espesor se obtuvo con elipsometría; se usó el método de cuatro puntas para el cálculo de la resistencia por cuadro; y con espectroscopia UV-Vis se determinó la transmitancia y brecha de energía.

4.1 Optimización de la solución por sol-gel.

Con base en los reportes de la literatura se prepararon tres soluciones cada una de las cuales, mediante el proceso de sol-gel, permitió formar una solución con TiO_2 como producto final.

La primera, llamada “Solución 0”, se basó en el reporte de *Mehrizad et al 2009*. En ella se usó una relación volumétrica de TTIP:EtOH:H₂O:HCl de 1:15:60:0.4, la cual se agitó estando tapada durante media hora a 350 rpm a temperatura ambiente durante 20 minutos. El resultado final fue una solución transparente turbia, con una gran viscosidad (ver Fig. 22a).

Después de variar la cantidad de solución depositada por pipeteo en 0.1, 0.25 ml y 0.5 ml; el tiempo de centrifugado entre 5, 10, 15, 20 y 60 segundos; y la velocidad de giro a 5000 rpm, se determinó que la “Solución 0” debido a las condiciones viscosas que presentaba, no es apta para el depósito de películas de TiO_2 densas continuas ya que éstas, como se aprecia en la figura 22b, no son homogéneas y consisten en zonas con cúmulos otras donde el depósito es nulo, por lo que se descartaron.

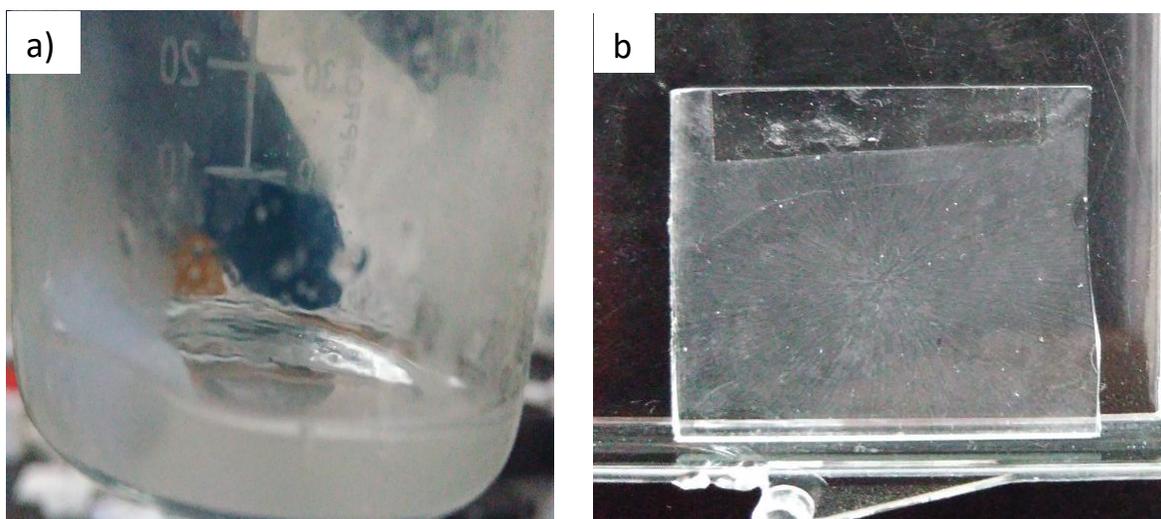


Figura 22. a) Solución 0 y b) película obtenida con la solución 0, usando 0.5ml de solución, velocidad de giro de 5000 rpm por 60 segundos y horneado a 500 °C por treinta minutos.

Por tal razón se migró a la “Solución a”, reportada por *Karkare et al. 2014*, donde utiliza la relación volumétrica TTIP:H₂O:EtOH:HNO₃ de 1:60:30:0.2 que, a diferencia de la Solución 0, usa HNO₃ como sustituto del HCl con la finalidad de obtener una mejor hidrólisis. Tras mezclar los reactivos, la solución generada se tapó y agitó durante treinta minutos a 350 rpm a temperatura ambiente. El líquido obtenido, que se aprecia en la figura 23a presentó una coloración transparente turbia similar a la Solución 0, pero con baja viscosidad. Después de la agitación se hicieron depósitos mediante centrifugado.

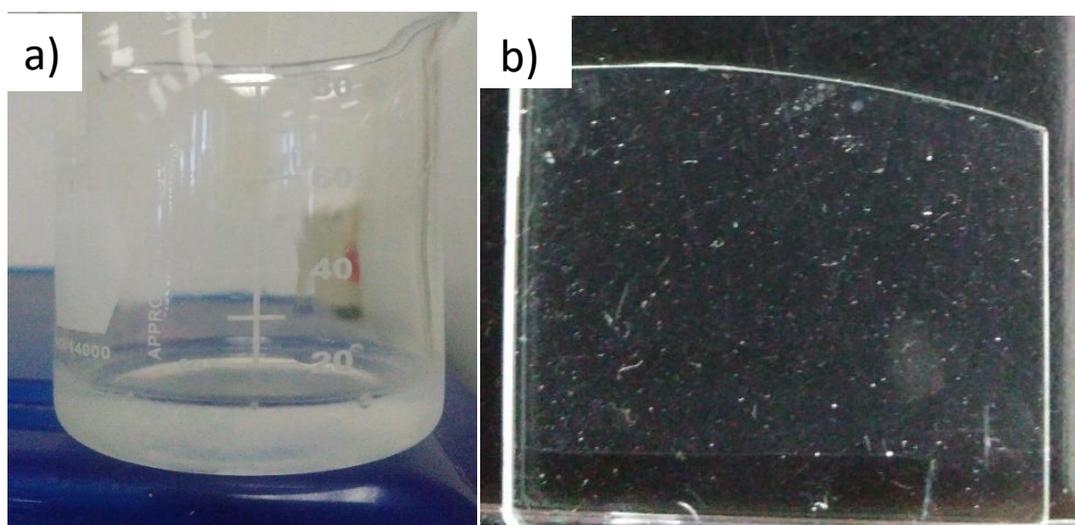


Figura 23. a) Solución a y b) película obtenida a partir de ella, usando 0.5 ml de solución, centrifugado a 5000 rpm por 60 segundos, calcinación a 500 °C por treinta minutos.

Los depósitos fueron altamente inhomogéneos y estaban constituidos de cúmulos sobre un sustrato de vidrio prácticamente sin material, tal como lo muestra la imagen b) de la Figura 23, por tal razón la solución también fue descartada.

La tercer solución, denominada como b, reportada por *Tokudome et al. 2014*, fue preparada con TTIP:EtOH:H₂O:HNO₃ en cantidades volumétricas de 1:15:60:1. Al momento de mezclar los reactivos el líquido se tornó de un color blanco lechoso, como se aprecia en la figura 24a. Se dejó en agitación a 350 rpm durante treinta minutos a temperatura ambiente estando tapada y posteriormente se utilizó para realizar los depósitos.

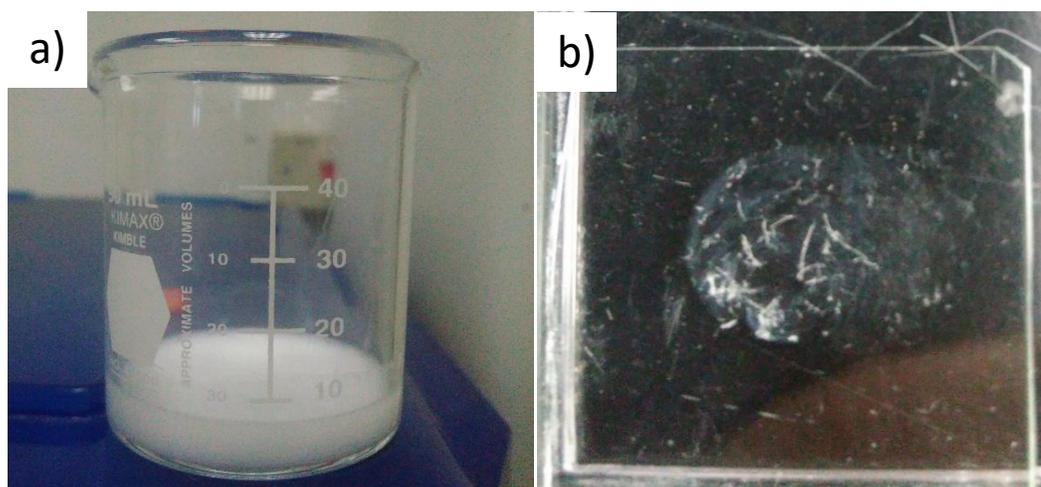


Figura 24. a) Solución b y **b)** película obtenida con 0.5 ml de la solución, centrifugado a 5000 rpm por 60 segundos y calcinación a 500 °C por treinta minutos.

Al igual que con la Solución a, los depósitos preparados con la Solución b, no son uniformes y muestran un pobre recubrimiento del sustrato de vidrio.

Ninguna de las anteriores soluciones gelificó, incluso después de varias semanas, con lo que se concluyó que la cantidad de agua sugerida en la literatura era excesiva debido a que dichas soluciones buscaban la formación de nanoestructuras de TiO₂ y no el crecimiento de películas delgadas. Se optó así por disminuir la cantidad de agua, dando lugar a la “Solución c”, donde los reactivos empleados fueron TTIP:H₂O:EtOH:HNO₃ en cantidades volumétricas de 2.3:0.2:16:0.4. La coloración obtenida, como se aprecia en la figura 25a, fue de un tenue amarillo transparente. La solución se agitó durante veinte minutos antes de ser utilizada.

Cabe destacar que esta solución gelifica a temperatura ambiente, $\sim 20^{\circ}\text{C}$, en aproximadamente una hora, aumentando muy notoriamente su viscosidad pasados los treinta minutos en agitación. Puesto que una solución demasiado viscosa no sirve para crecer películas, ya que evita la distribución uniforme sobre el substrato durante el centrifugado, fue necesario mantener la fluidez sumergiendo, el vaso de precipitados con la solución, en un baño con hielos.

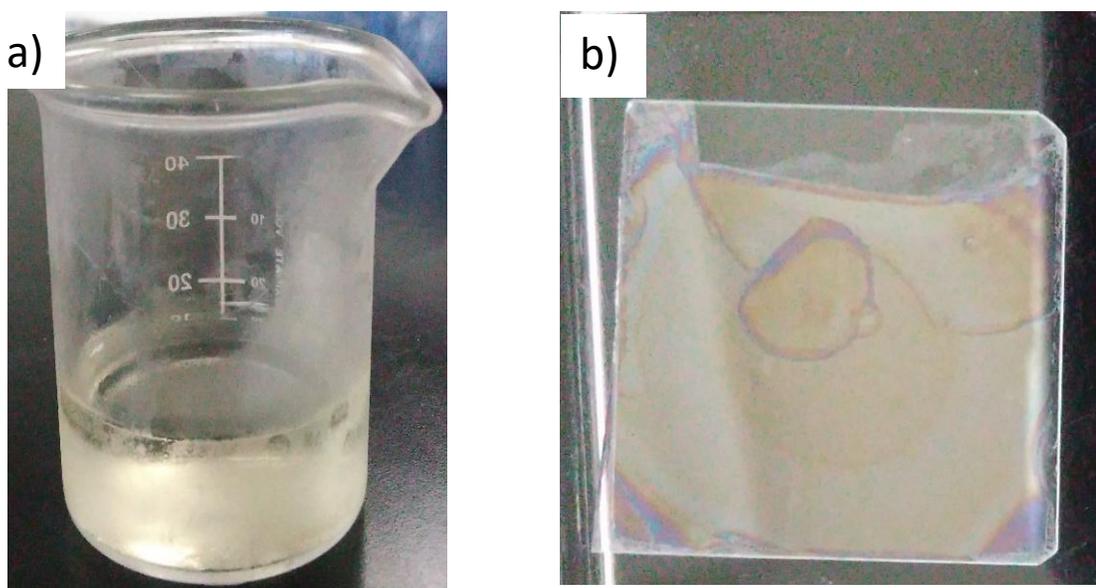


Figura 25. a) Solución c y b) película preparada a partir de ella usando 0.5 ml de depósito del líquido, centrifugado a 5000 rpm por 60 segundos y calcinado a 500°C por treinta minutos.

En la imagen b) de la figura 25 se observa el primer depósito utilizando la Solución c. El resultado obtenido fue importante porque se aprecia una capa bastante más homogénea y continua en comparación con los depósitos usando las soluciones anteriores, por lo que se tomó como el punto de partida para la subsecuente optimización de los parámetros de depósito.

4.2 Optimización de las condiciones de depósito por centrifugado

4.2.1 Capa homogénea continua

Tabla 1. Variaciones en las condiciones de depósito de la capa homogénea continua.

Variable	Variación			
Cantidad de solución vertida (ml)	0.1 ± 0.05	0.25 ± 0.05	0.5 ± 0.05	
Velocidad de centrifugado (rpm)	5,000 ± 50			
Tiempo de centrifugado (s)	10 ± 1	20 ± 1	30 ± 1	60 ± 1
Temperatura de calcinación (°C)	400 ± 1		500 ± 1	550 ± 1
Tiempo de calcinación (min)	30 ± 1		60 ± 1	180 ± 1
Número de capas	1		2	3

Usando la Solución c, se variaron las condiciones de depósito, de acuerdo a la tabla 1, en donde el número de capas se refiere a la cantidad de veces que se repite el proceso para aumentar el espesor de la película. Los depósitos fueron primero sobre sustratos de vidrio y posteriormente sobre sustratos de FTO, buscando tener un área de 4 cm² en ambos casos.

Se comenzó utilizando 0.1 ml de solución y se variaron los tiempos de centrifugado en 10, 20, 30, 60 segundos y posteriormente el número de capas de 1 a 3, pero las películas crecidas mostraban apenas una capa visible sin distribución uniforme, tal como lo muestra la figura 26, por lo que se concluyó que los 0.1 ml de solución son muy pocos para crecer una capa continua homogénea.

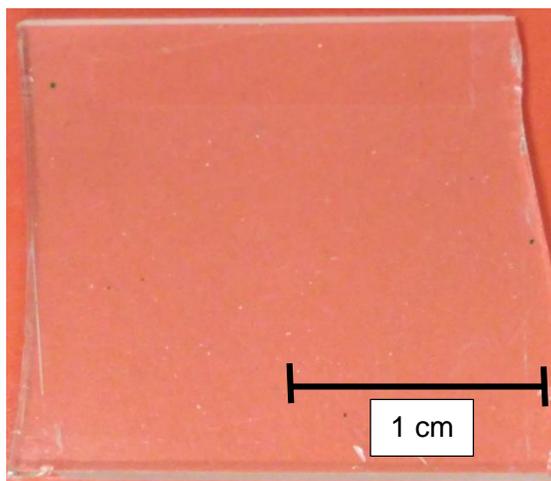


Figura 26. Película crecida con la Solución c, 0.1 ml de solución, 3 capas de depósito, 5000 rpm, 20 s de giro, calcinación 500 °C.

A la par se depositaron películas de 0.5 ml bajo las mismas condiciones anteriores, con 10, 20, 30, 60 segundos de giro y 1, 2, 3 capas. Los depósitos de 1 sola capa mostraban a simple vista poco recubrimiento, crecimiento-no uniforme y partículas para tiempos de giro de entre 10, 30 y 60 segundos, mientras que para 20 segundos el recubrimiento sugería ser el más uniforme, ver figura 27b.

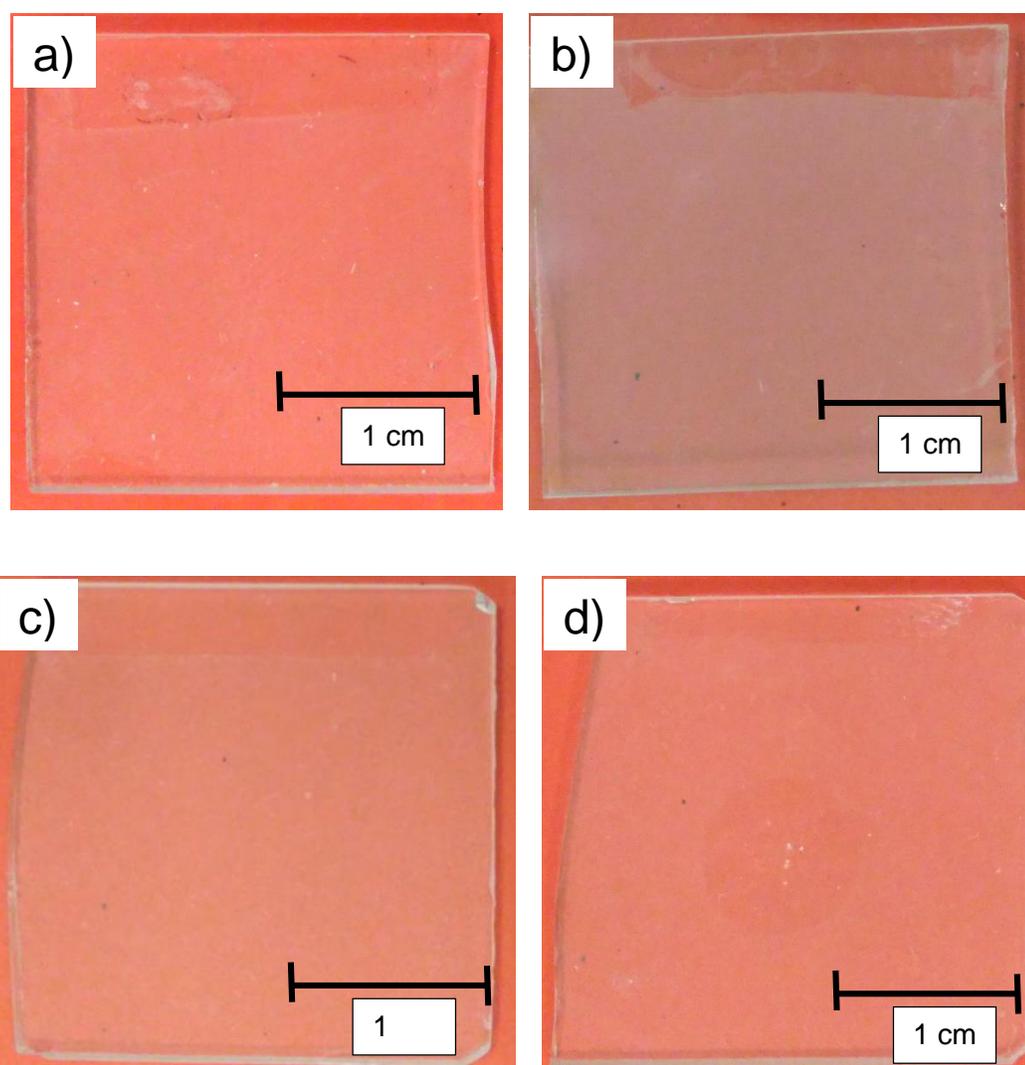


Figura 27. Películas preparadas con 0.5 ml de solución, 1 capa, 5000 rpm, calcinación 500 °C **a)** 10 s de giro, **b)** 20 s de giro, **c)** 30 s de giro, **d)** 60 s de giro.

De este modo se ajustó el tiempo de giro a 20 s y se prosiguió al depósito de 2 y 3 capas bajo los mismos parámetros. Las que se ven como en la figura 28 que, sobre todo para la de tres capas y a simple vista, tienen una mejor uniformidad.

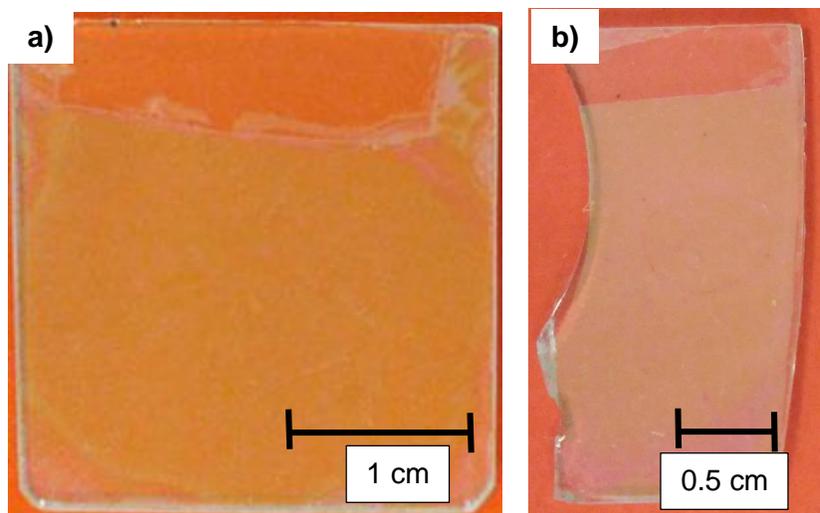


Figura 28. Películas preparadas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro, calcinación 500 °C **a)** 2 capas **b)** 3 capas.

Las películas de 1, 2 y 3 elaboradas en las condiciones de la figura 28 (0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro), fueron calcinadas a 500 °C por 30 minutos y a la par se hizo otra serie de películas iguales a las 3 anteriores pero calcinadas a 400 °C para poder comparar la influencia de la temperatura. Se encontró que la formación de la fase cristalina de anatasa del TiO_2 fue apenas visible para 1 capa de depósito a 400 °C (Fig. 29a) mientras que a 500 °C ya se empezaba a formar (Fig. 29b), para 2 capas tal fase se definió mejor (Figs. 29c y d), estando mejor definida en tres capas (Figs. 29e y f) pero siempre mejor para la temperatura mayor, de 500 °C, tal como se muestra en la figura 29.

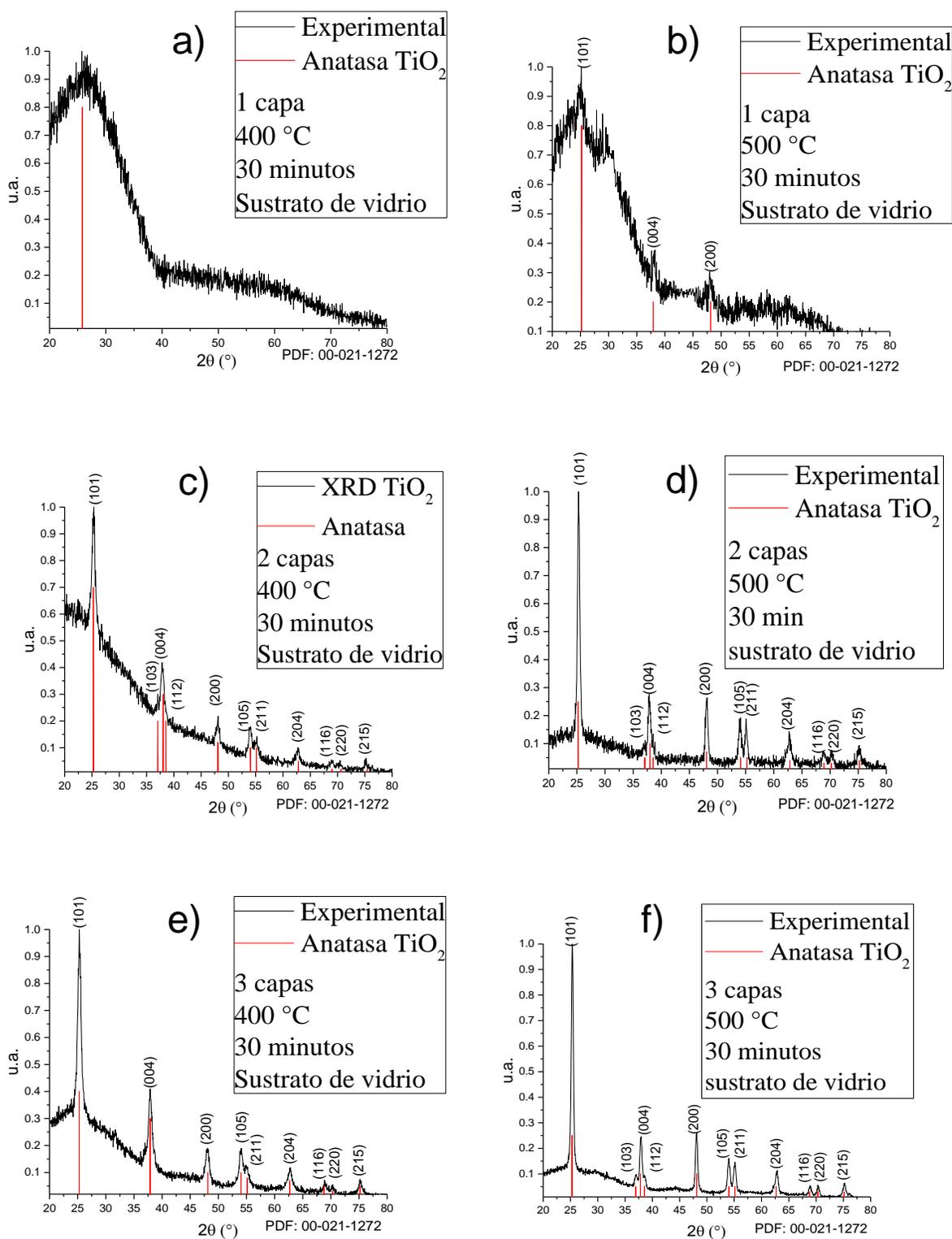


Figura 29. XRD 1 capa **a)** 400 °C y **b)** 500 °C, 2 capas **c)** 400 °C y 500 °C, y 3 capas **d)** 400 °C y 500 °C, preparadas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm y 20 s de giro.

A 400 °C con 1 y 2 capas la fase cristalina obtenida no está tan bien definida, inclusive con 3 capas la formación cristalina no es la más adecuada. Puesto que, de las dos temperaturas empleadas, a 500 °C se define mejor la fase anatasa del TiO_2 , ésta fue la temperatura escogida para preparar las demás películas. Las películas de 1, 2 y 3 capas elaboradas en las condiciones de la figura 28, pero usando 500 °C se analizaron por SEM. Para el caso de 1 capa, ésta mostró algunos defectos sobre la superficie del sustrato debido al recubrimiento por parte de la solución, mientras que para 2 y 3 capas se cubren dichos defectos y se obtiene superficie continua y homogénea, tal como se buscaba (ver figura 30, las líneas que se observan en las imágenes son debidas a interferencia electrónica en el equipo y no pertenecen a la película).

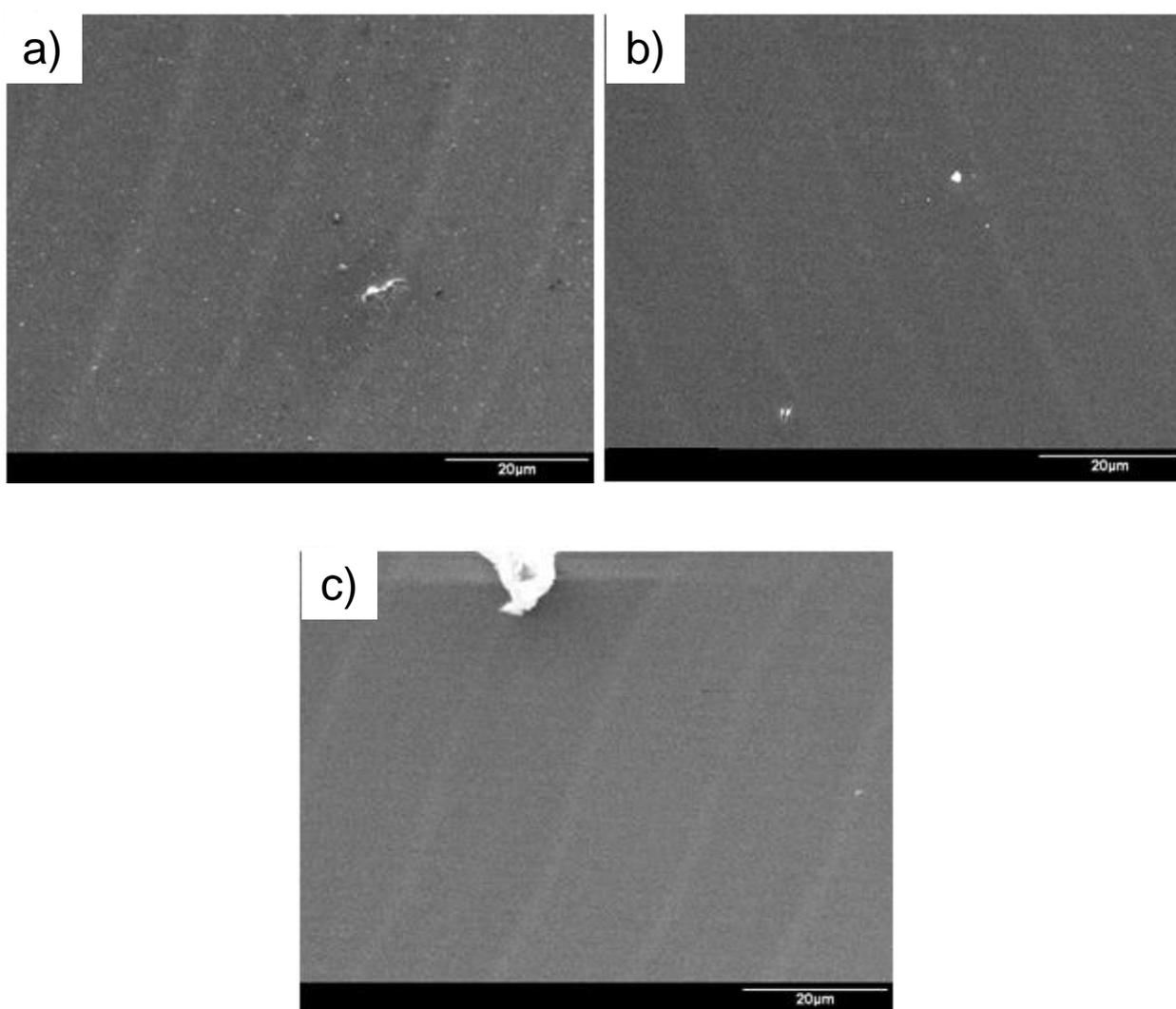


Figura 30. SEM de las películas de a) 1, b) 2 y c) 3 capas preparadas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro y calcinación a 500 °C.

De acuerdo a las figuras 30b y 30c, se tiene una buena película continua y uniforme a lo largo de la superficie, mientras que la película de la figura 27b con una sola capa no posee una fase anatasa bien definida ni una superficie continua por lo que fue descartada. A la película de 3 capas se le hizo una caracterización por EDS, que se presenta en la figura 31, para corroborar la composición elemental. En ella se aprecia Ti y O, como era esperado, además de los elementos del vidrio Si, Na, Mg y Ca, por lo que no se tiene alguna contaminación sobre las películas de TiO_2 obtenidas.

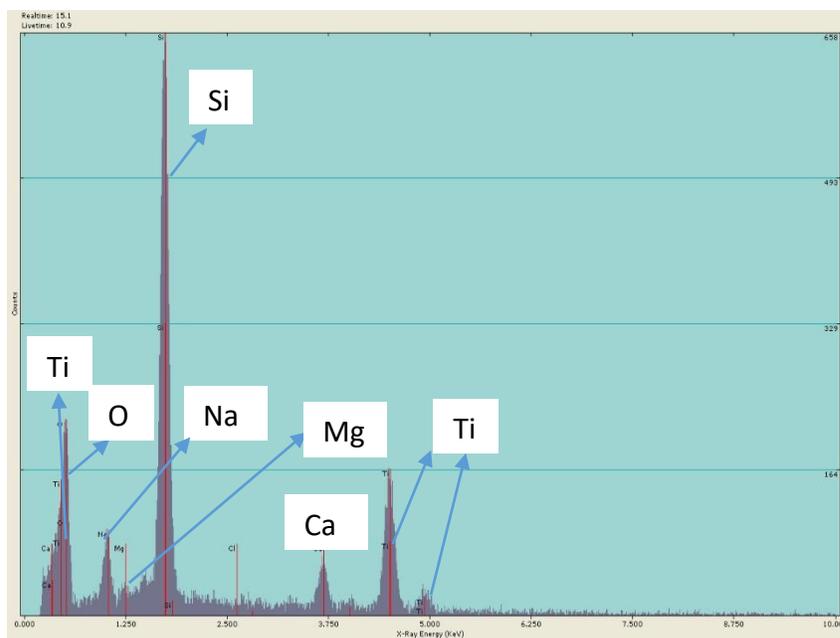


Figura 31. EDS de la muestra de 3 capas preparada con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro y calcinación a 500 °C.

Por AFM se corroboraron los resultados obtenidos por SEM para la capa continua con 2 y tres depósitos tal como lo muestra la figura 32, donde la rugosidad resultó ser mayor para la muestra de 2 capas como se ve en la figura 32a ya que aún existía contribución de la rugosidad por parte del sustrato, ambas rugosidades son bajas y funcionan para la aplicación buscada. Los perfiles de rugosidad fueron tomados desde el extremo superior izquierdo hasta el extremo inferior derecho de las muestras.

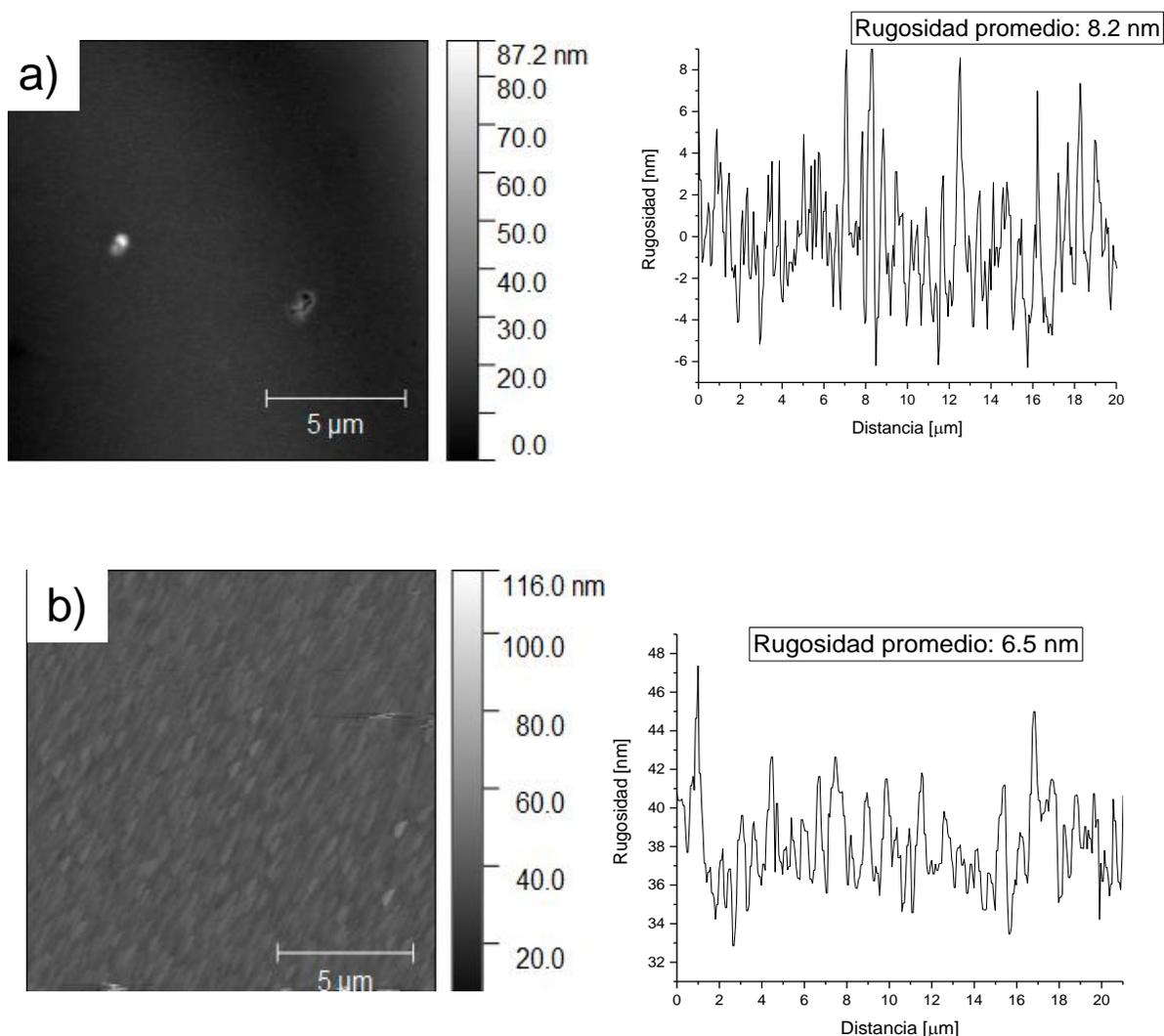


Figura 32. AFM de películas de a) 2 y b) 3 capas elaboradas con 0.5 ml de solución, 5000 rpm, 20 s de giro y calcinación a 500 °C.

En las condiciones optimizadas se depositaron películas, pero ahora sobre el sustrato de vidrio recubierto con el conductor transparente de FTO (Sigma-Aldrich, $10 \Omega/\square$ y espesor 750 nm). Se usaron 3 capas, utilizando 0.5 ml de solución, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos y una calcinación a 500 °C por treinta minutos. Con la finalidad de ver la influencia de una temperatura mayor y tiempo de calcinación, se aumentó en 50 °C la primera, que está todavía en el límite antes de que el vidrio se reblandezca, y el tiempo se fijó en 180 minutos mientras los demás parámetros se mantuvieron. De acuerdo a las imágenes de SEM de la figura 33, la morfología de ambas películas es idéntica.

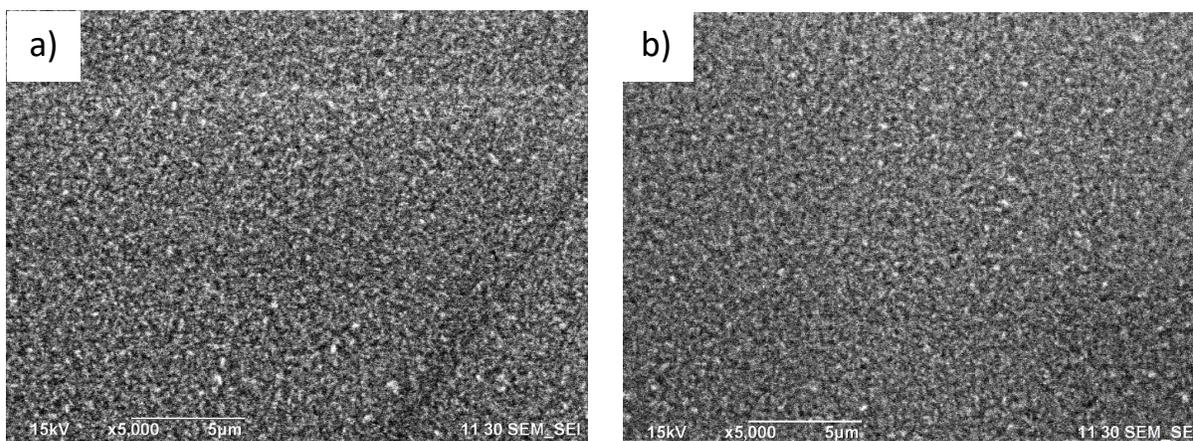


Figura 33. SEM de películas depositadas sobre FTO usando 0.5 ml de solución por depósito, 3 capas, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, **a)** calcinación a 500 °C por 30 minutos y **b)** calcinación a 550 °C por 180 minutos.

La morfología también se caracterizó con AFM además de que con ella se determinó la rugosidad, siendo ésta de 26.3 nm en la película preparada a 500 °C y 30min, y de 29.3nm en la de 550 °C y 180min. Tanto la topografía como el perfil de rugosidad obtenidos se aprecian en la figura 34.

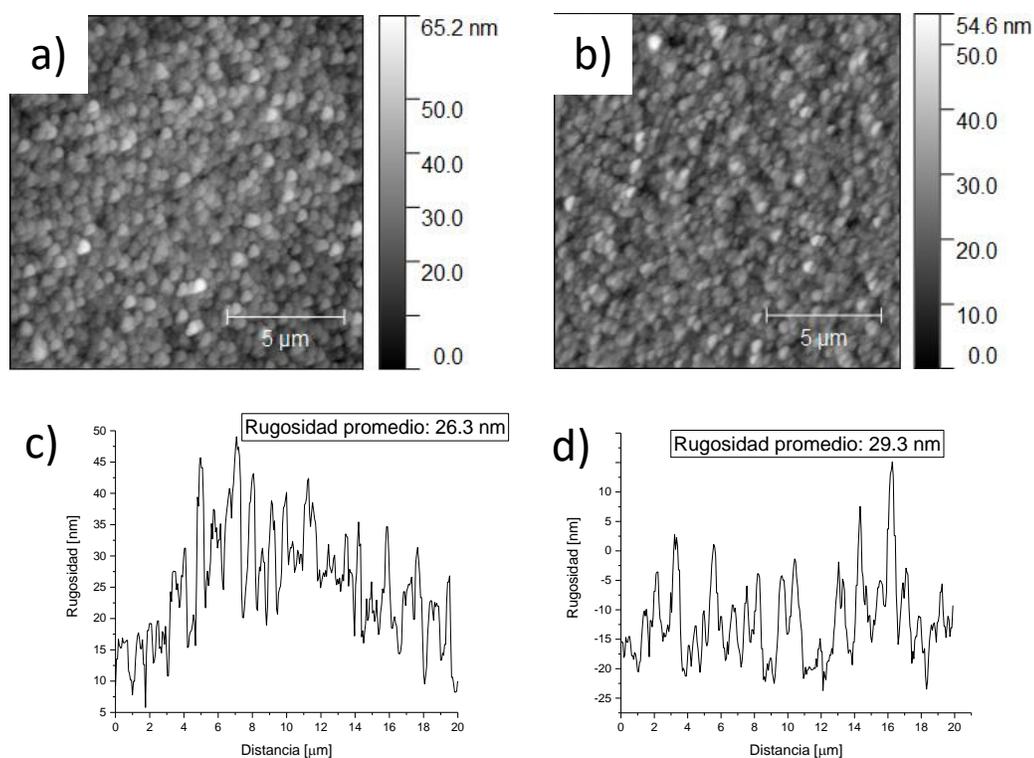


Figura 34. AFM de películas depositadas sobre FTO usando 0.5 ml de solución, 3 capas, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, **a)** calcinación a 500 °C por 30 minutos y **b)** calcinación 550 °C por 180 minutos.

Aunque la morfología y rugosidad son similares, e incluso la fase cristalina es la de anatasa (ver figura 35), la película de 550 °C y 180 min muestra además una incipiente fase de rutilo (figura 35b), la que se obtiene pura de acuerdo a la literatura, a temperaturas mayores a 750 °C, *Lee et al. 2014*.

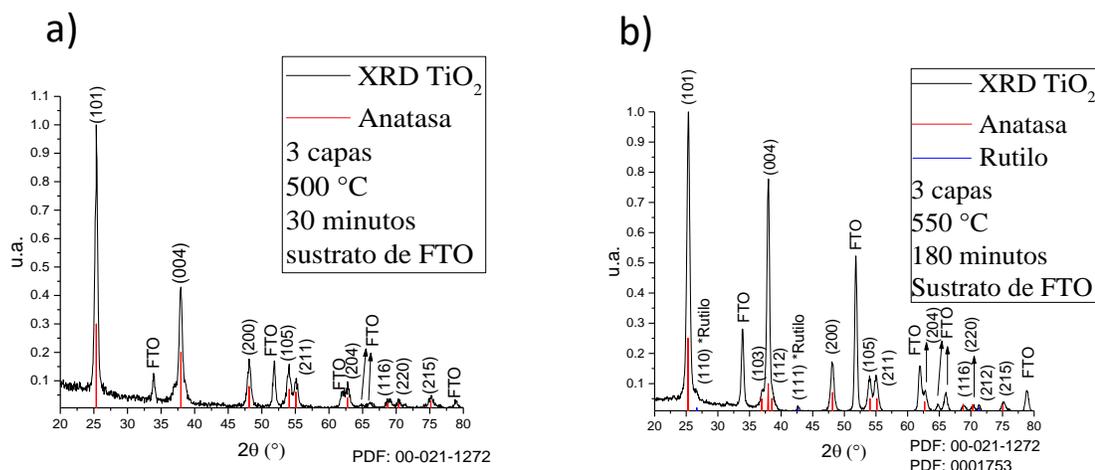


Figura 35. Difractogramas de películas depositadas sobre FTO, usando 0.5 ml de solución por capa, 3 capas, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, **a)** calcinación a 500 °C por 30 minutos y **b)** calcinación a 550 °C por 180 minutos.

En 35a, se aprecia la formación del pico característico de rutilo, este pudo haber sido obtenido debido al largo tiempo de calcinación, sin embargo, este resultado obtenido no representa un cambio significativo a la fase cristalina de las películas, por lo que el uso de altos tiempos de calcinación y aumento de la temperatura en 50 °C fue descartado.

En la tabla 2 se indica el espesor y rugosidad obtenido por elipsometría, comparando ésta última con la obtenida con AFM, para el número de capas crecido con los parámetros optimizados. Para una capa se tienen espesores de 37 nm por elipsometría; para dos capas se tienen 88 nm; y para tres 157 nm. Como puede observarse, la rugosidad es similar en ambas técnicas. Por otra parte, ésta es mayor cuando sólo se tiene una capa puesto que ésta es tan delgada que se ve afectada por la rugosidad del sustrato, con dos capas la rugosidad disminuye posiblemente porque se recubren los huecos, y cuando se tienen tres capas la influencia del sustrato mucho menor debido al espesor de la película formada. En consecuencia, es necesario depositar dos o tres capas para tener un espesor dentro de los valores de 80 a 150 nm comúnmente empleados en la literatura (*Weijun et al. 2014, Xiaoyan et al. 2015*), los que permiten obtener una mejor eficiencia de conversión de energía en la celda solar de perovskita orgánica.

Tabla 2. Espesor medido con elipsometría, y rugosidad obtenida por elipsometría y AFM, de películas preparadas por sol-gel y centrifugado sobre vidrio.

Número de capas	Cantidad depositada (ml)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Rugosidad AFM (nm)
1	0.5	37 ± 0.5	9.4 ± 0.05	---
2	0.5	88 ± 0.5	8.5 ± 0.05	8.2 ± 0.05
3	0.5	157 ± 0.5	6.0 ± 0.05	6.5 ± 0.05

Tras haber variado los parámetros de depósito (cantidad de solución usada, tiempo de giro, revoluciones por minuto, número de capas, temperatura de calcinación y tiempo de calcinación), se determinó que los parámetros óptimos de depósito de películas continuas de TiO₂ son los mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones óptimas para el crecimiento de la capa continua de TiO₂.

Número de capas	Cantidad depositada (ml)	Revoluciones por minuto	Tiempo de giro (s)	Calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (min)
2-3	0.5 ± 0.05	5000 ± 100	20 ± 1	500 ± 1	30 ± 1

Las mediciones de UV-Vis en el modo de transmitancia fueron realizadas sobre películas delgadas de TiO₂ crecidas sobre sustratos de FTO/vidrio bajo las condiciones óptimas, 0.5 ml de depósito, 3 capas, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, calcinación a 500 °C por 30min, teniendo una transmitancia del 93%.

La brecha de energía se obtuvo mediante la ecuación de Tauc, *i.e.* graficando $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía como tal como lo muestra la figura 36, siendo esta de 3.39eV para la película crecida con las condiciones mencionadas en el párrafo anterior.

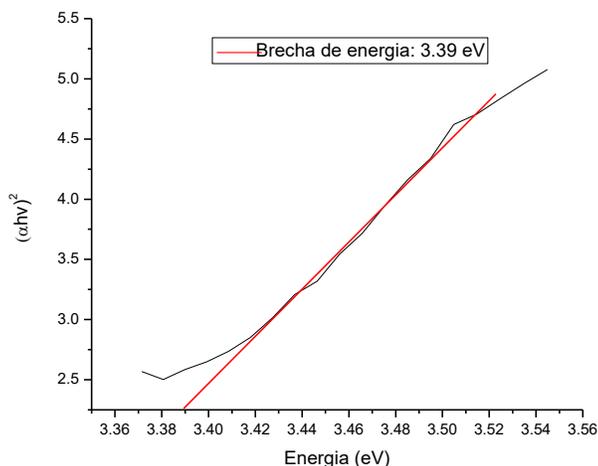


Figura 36. $(\alpha h\nu)^2$ contra energía para la película preparada con 3 capas y las condiciones optimizadas.

De manera similar se calculó la brecha de energía para otras series de películas crecidas bajo las mismas condiciones, encontrándose valores entre 3.38 y 3.39 eV para sus valores de la brecha de energía, tomando en cuenta el error de ± 0.005 eV en la medida, estando este valor cercano de los 3.32 eV para el TiO_2 teórico, y que por lo tanto cumplirán con la función de facilitar la conducción y recolección de electrones fotogenerados.

4.2.2 Capa mesoporosa

Encima de la película continua elaborada en las condiciones de depósito optimizadas arriba, formada con tres capas, se preparó la capa mesoporosa, para la cual se empleó la misma Solución c pero se agregó un agente orgánico en polvo, PEG o Pluronic F-127[®], y se dejó en agitación a 350 rpm por 90 minutos para generar una solución homogénea. En este caso sigue siendo importante mantener la temperatura entre los 3 °C y 5 °C con la finalidad de evitar el gelificado. Si los depósitos se realizan cuando no se ha agitado por el tiempo suficiente, o la temperatura de la solución no es cercana a la indicada, los gránulos de PEG no se disolverán adecuadamente dando lugar a tamaños mayores a los 50 nm.

Se usaron dos cantidades de PEG, 0.012g y 0.024g, y de Pluronic F-127[®] se agregaron 0.0038g; mientras que la cantidad de solución se varió de acuerdo a los valores de la tabla 4. En dicha tabla se indica que se

depositaron películas de 1 capa, y que los demás parámetros son los ya optimizados para la capa continua.

Tabla 4. Parámetros de depósito usados para preparar la capa mesoporosa por sol-gel asistido por centrifugado.

Características				
PEG 3,350 (g/ 1 ml de solución)	0.012 ± 0.0005		0.024 ± 0.0005	
Pluronic F-127 [®] (g/ 1 ml de solución)	0.0038 ± 0.00005			
Cantidad de solución depositada (ml)	0.5 ± 0.05			
Tiempo de agitación (min)	1 ± 0.05	10 ± 0.05	60 ± 0.05	90 ± 0.05
Número de capas	1			
Velocidad de centrifugado (rpm)	5,000 ± 50			
Tiempo de centrifugado (s)	20 ± 0.5			
Temperatura de calcinación (°C)	500 ± 1			
Tiempo de calcinación (min)	30 ± 0.5			

Primero se preparó una solución con 1 ml de la Solución c por cada 0.012 g de PEG, cantidades escogidas de acuerdo a lo reportado por Ramírez *et al.*, 2009. Después se varió el tiempo de agitación de la misma de 1 y 10 minutos, y se usaron 0.5 ml de cada una de ellas para preparar películas en las condiciones ya optimizadas para las películas continuas. Para un tiempo de agitación de 1 minuto se obtienen poros del orden de un par de decenas de micras (ver figura 37a); con 10 minutos el tamaño de poro, como se ve en la figura 37b, es de unas cuantas micras, lo que se mantiene aún si se aumenta el tiempo de agitación a 60 minutos.

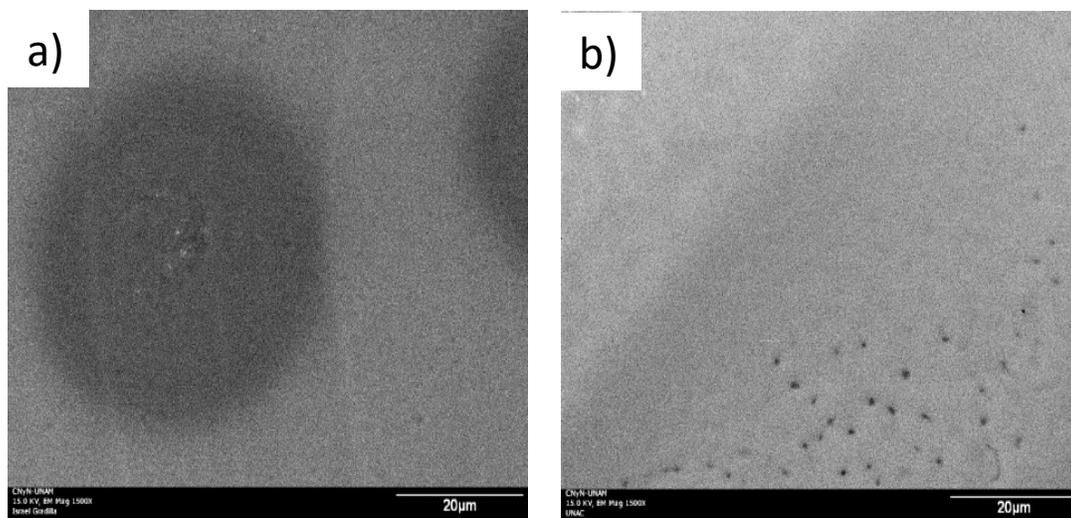


Figura 37. SEM de películas elaboradas en las condiciones optimizadas, usando 0.012 g de PEG por 1 ml de la Solución c y un tiempo de agitación de **a) 1** y **b) 10** minutos

Aunados a los poros de decenas de micras, la película sometida a un tiempo de agitación de 1 minuto, muestra poros no uniformes de una micra y menores, como se aprecia en la imagen de AFM de la figura 38a, éstos son escasos y su distribución no es homogénea. Los poros obtenidos con un tiempo de agitación de 10 min se observan en la imagen de AFM de la figura 38b, su tamaño es de alrededor de dos micras. La línea blanca representa el perfil de rugosidad tomado a lo largo de la micrografía, esta se eligió buscando un camino donde se pudiera tomar el mayor número de poros de modo que se pudieran conocer sus diámetros.

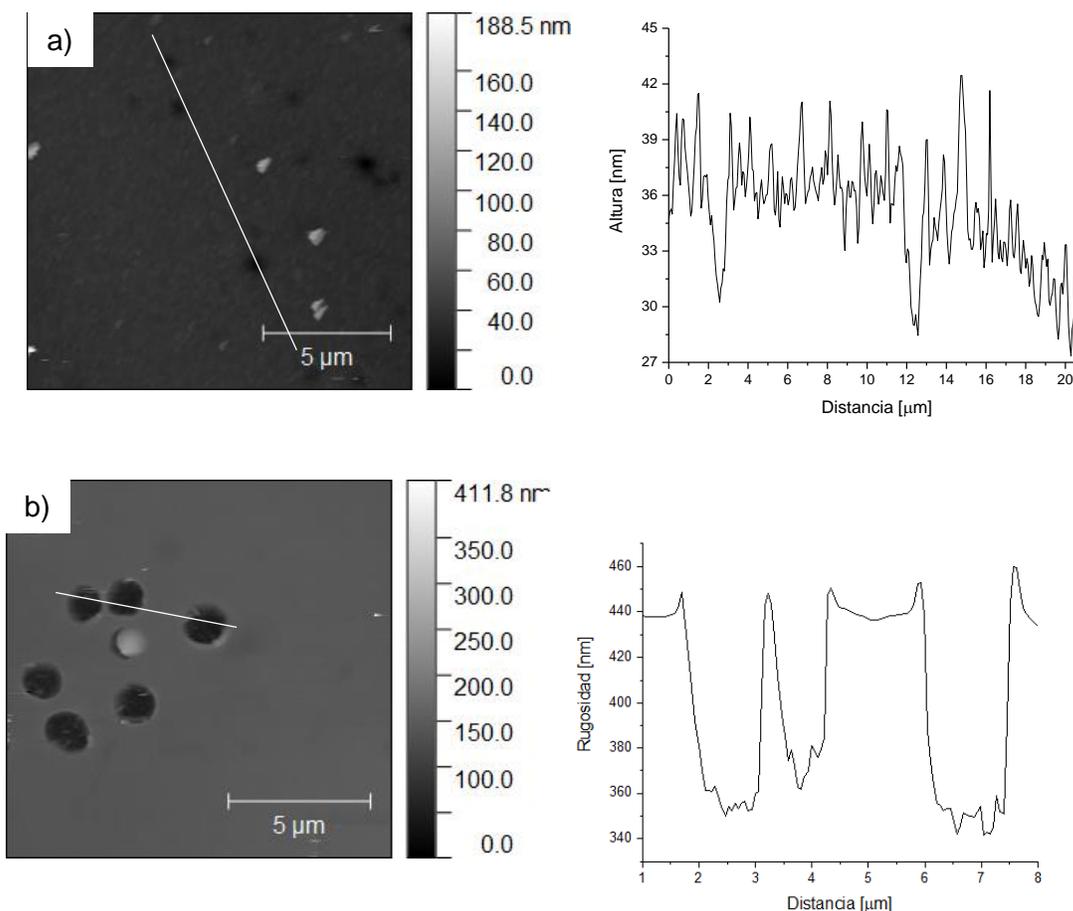


Figura 38. AFM: imagen (derecha) y perfil de alturas (izquierda) de las mismas películas de la figura anterior elaboradas con tiempos de agitación de **a)** 1 minuto, **b)** 10 minutos.

Posteriormente se prepararon las soluciones, una con el doble de PEG, *i.e.* con 0.024g por cada mililitro de solución; y otra con 0.0038 g de Pluronic F-127[®] por cada ml de solución. Las cantidades usadas en este caso para el Pluronic F-127[®] fueron basadas en lo reportado por Zambrano *et al.*, 2011. Los resultados obtenidos no mostraron una variación en el tamaño de poro para 1, 10 y 60 minutos de agitación con respecto a los resultados ya obtenidos con PEG, aunque sí se observan una mayor cantidad de poros, por lo que se aumentó el tiempo de agitación a 90 minutos para una mejor homogeneización de la solución y la obtención de un menor tamaño de poro. Con las soluciones previamente descritas se depositaron películas en las mismas condiciones optimizadas, *i.e.* 0.5 ml de solución, centrifugado a 5000 rpm por 20 segundos, calcinación a 500 °C por sesenta minutos, pero el tiempo de agitación fue ahora de

90 minutos. Lo que se observa en los espectros correspondientes, como el de la figura 39 para la muestra de PEG (idéntica a la de Pluronic F-127[®]), son sólo los elementos asociados a la película de TiO₂ y al vidrio.

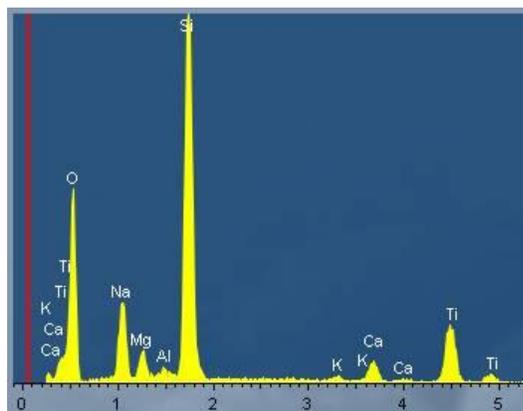


Figura 39. Análisis de EDS de películas porosas crecidas con condiciones optimizadas, esto es, agitación de la mezcla por 90 minutos, elaboradas con 0.024g de PEG por 1 ml de solución.

Las imágenes de SEM de las películas anteriores se presentan en la figura 40a, para la solución con PEG, y 40b para la de Pluronic F-127[®]. La película elaborada usando PEG presenta una morfología típica observada en películas mesoporosas de TiO₂, como la reportada en los trabajos de Zambrano et al. 2011 y Gao et al. 2012, figura 40c, es decir, se ha obtenido la mesoporosidad buscada por debajo de los 50 nm.

En general, y debido a que el TiO₂ es poco conductivo, es complicado evitar que la muestras se carguen durante la caracterización por SEM, provocando que las imágenes sean borrosas, como la observada en la figura 40b, imagen en la que es difícil determinar la morfología, por ello es que las superficies también se caracterizaron por AFM.

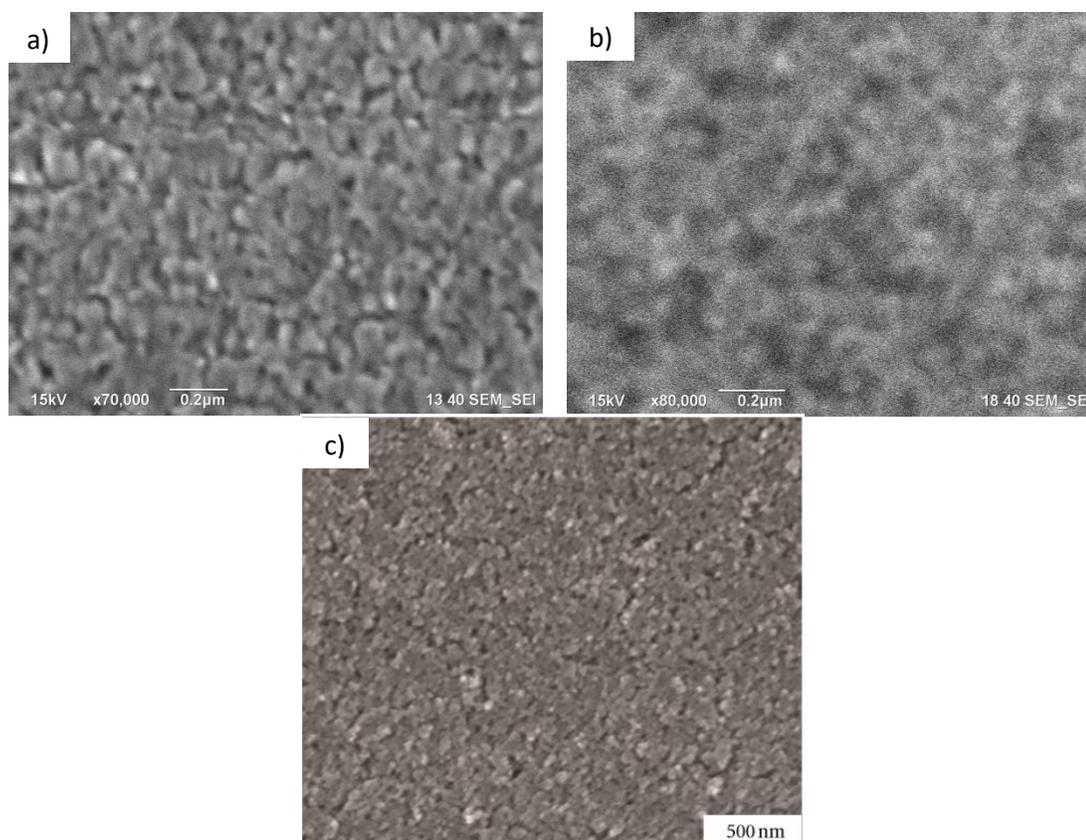


Figura 40. SEM a), b), crecidas con las condiciones optimizadas, agitación por 90 minutos, **a)** 1ml de solución + 0.24g de PEG, 1 capa **b)** 1ml de solución + 0.0038g de Pluronic F-127[®], 1 capa, **c)** Capa mesoprosa de TiO₂ reportada por Gao et al., 2012.

Mediante el AFM, figura 41 se corroboraron los resultados de SEM, donde, de acuerdo a los perfiles de alturas, se encontró que los tamaños de poro se encuentran en un rango de 20 a 30 nm, tanto para las películas crecidas con PEG como para las de Pluronic F-127[®] pero las de PEG presentan una distribución más homogénea.

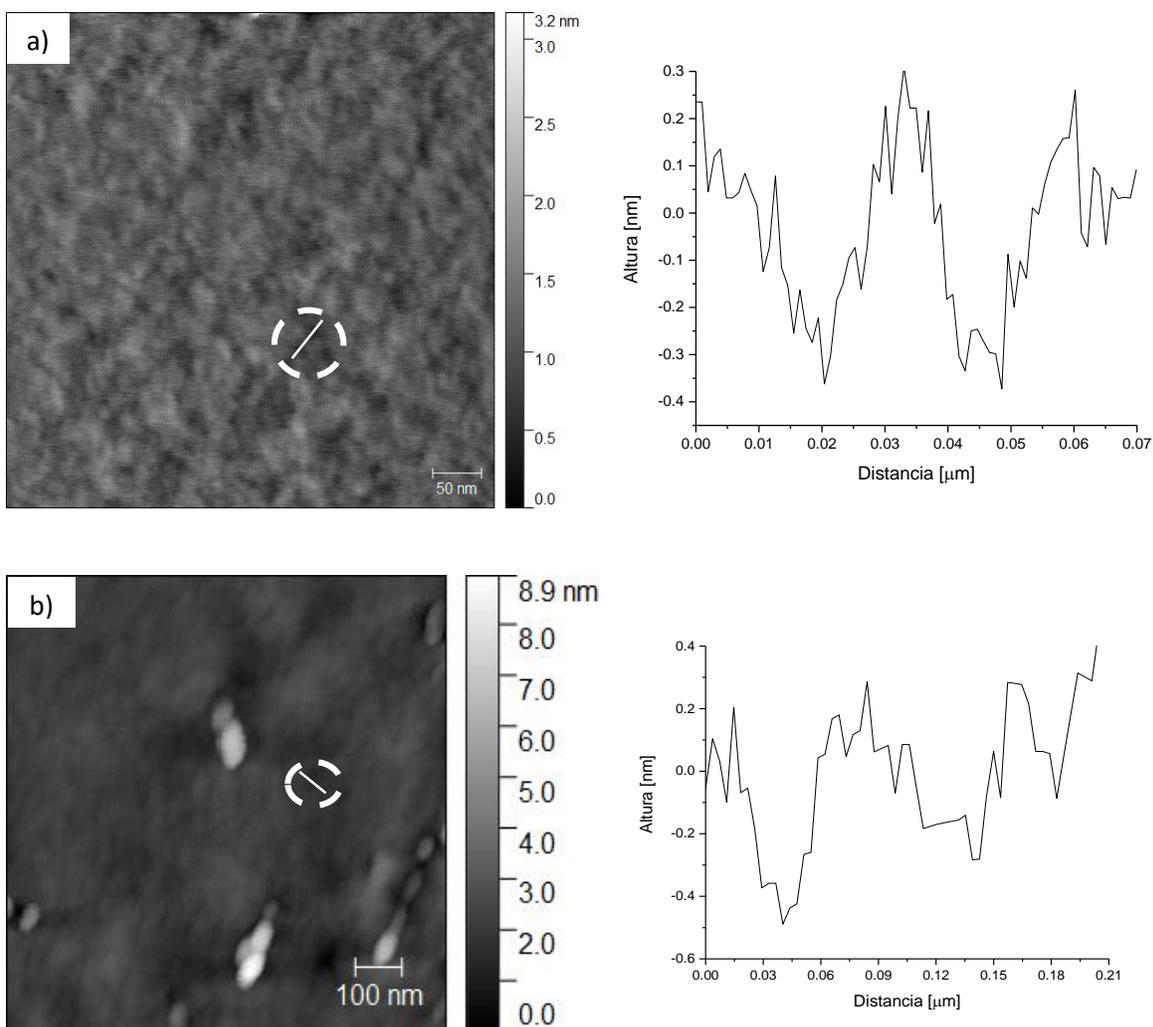


Figura 41. Izquierda AFM, derecha perfil de alturas crecidas con las condiciones optimizadas, agitación por 90 minutos, **a)** 1ml de solución + 0.24g de PEG, 1 capa **b)** 1ml de solución + 0.0038g de Pluronic F-127[®], 1 capa

Las líneas blancas encerradas en los círculos indican la dirección y la línea que se tomó para realizar los perfiles de alturas. Las películas mesoporosas crecidas con PEG parecen tener una mejor distribución a lo largo de su superficie de acuerdo con lo mostrado en la figura 41a.

Mediante XRD se observó, como lo muestra la figura 42 que, tras el tratamiento térmico de 500 °C por 60 minutos, se obtiene la fase anatasa, igual que en la capa densa continua, de modo que el uso del PEG o Pluronic F-127[®] no afectó la fase cristalina.

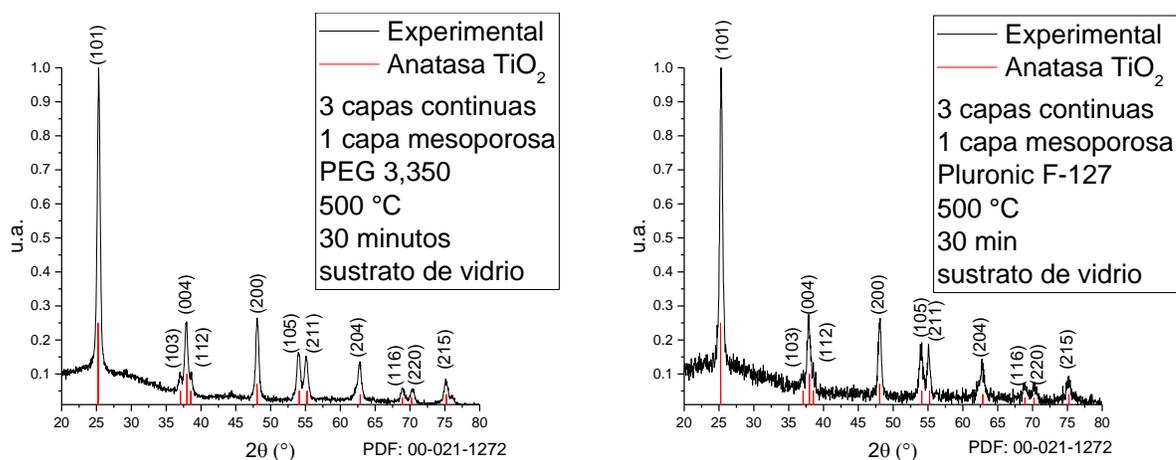


Figura 42. XRD capa mesoporosa, **a)** 1ml de solución + 0.24g de PEG, 1 capa **b)** 1ml de solución + 0.0038g de Pluronic F-127[®], 1 capa.

Por elipsometría se determinó el espesor de las películas mesoporosas, siendo éste de 242 nm para 1 capa con PEG y 279 nm para 1 capa con Pluronic F-127[®]. Mientras que por UV-vis se encontró que se tenía una transmitancia del 91%, en este caso debido a la existencia de poros sobre la superficie de la película, no se realizó el cálculo de la brecha de energía ya que el resultado no puede ser confiable.

4.3 Crecimiento de películas delgadas de TiO₂ por erosión iónica DC.

Mediante el método de erosión iónica se crecieron películas delgadas utilizando un blanco de Ti, Ar como el gas inerte y O₂ como el gas reactivo. Los parámetros de depósito se variaron de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros variados en la técnica de erosión iónica para obtener películas de TiO₂.

Variables			
Flujo de argón (Ar)	7.4 ml/min ± 0.05		
Flujo de oxígeno (porcentaje de mezcla)	0.74 ml/ min(9%) ± 0.05		
Presión de Ar + O₂ ($\times 10^{-3}$ Torr)	2.5 ± 0.05		
Potencia	100 W ± 0.05	120 W ± 0.05	150 W ± 0.05
Temperatura (sobre el sustrato)	25 °C ± 1	325 °C ± 1	380 °C ± 1
Tiempo de depósito (minutos)	15 ± 0.5	20 ± 0.5	120 ± 0.5

De acuerdo a lo reportado por Gobbi (2013), es posible crecer películas de TiO₂ mediante erosión iónica DC utilizando una potencia de 100 W, por lo que usando las condiciones de la tabla 6 se depositaron películas utilizando temperaturas de 250 °C, 325 °C y 380 °C.

Tabla 6. Parámetros de crecimiento de una película de TiO₂ con fase cristalina anatasa.

Flujo de Ar	7.4 ml/min ± 0.05
Flujo de oxígeno (porcentaje de mezcla)	0.74 ml/ min(9%) ± 0.05
Presión de Ar + O₂	2.5×10^{-3} Torr ± 0.05
Temperatura	325 °C ± 1
Potencia	100 W ± 0.05
Tiempo de depósito	120 min ± 0.5
Espesor	223 nm ± 0.05

A 325 °C se forma la fase anatasa del TiO₂ mientras que por debajo de estas las películas son amorfas, lo que puede observarse en los difractogramas de la figura 43.

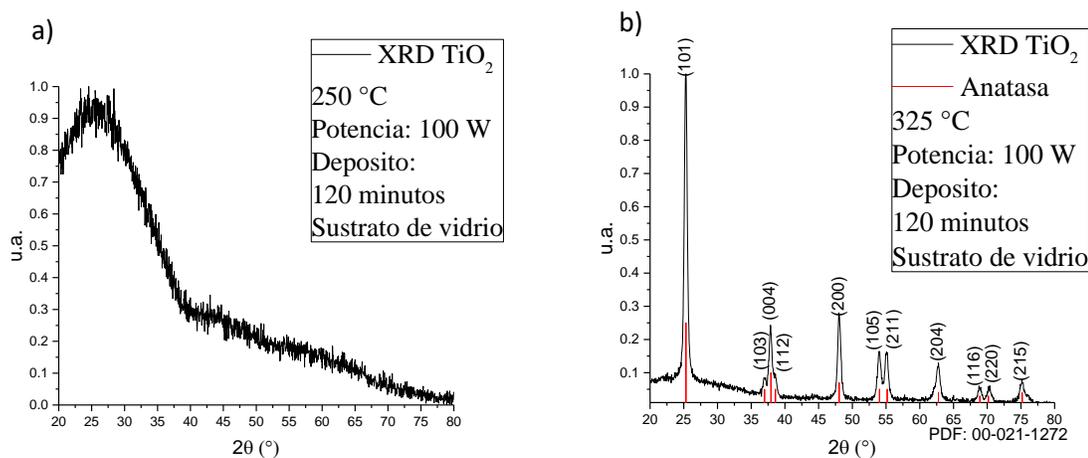


Figura 43. XRD de películas depositadas a **a)** 250°C y **b)** 325 °C.

Con AFM se aprecia, de acuerdo a la figura 44a, una superficie homogénea y continua con algunas partículas de TiO₂. La rugosidad promedio, la que se observa en la figura 45b, fue de 8.61 nm, valor similar al obtenido por elipsometría, que fue de 8.88 nm. Por elipsometría también se determinó el espesor, que fue de 223 nm.

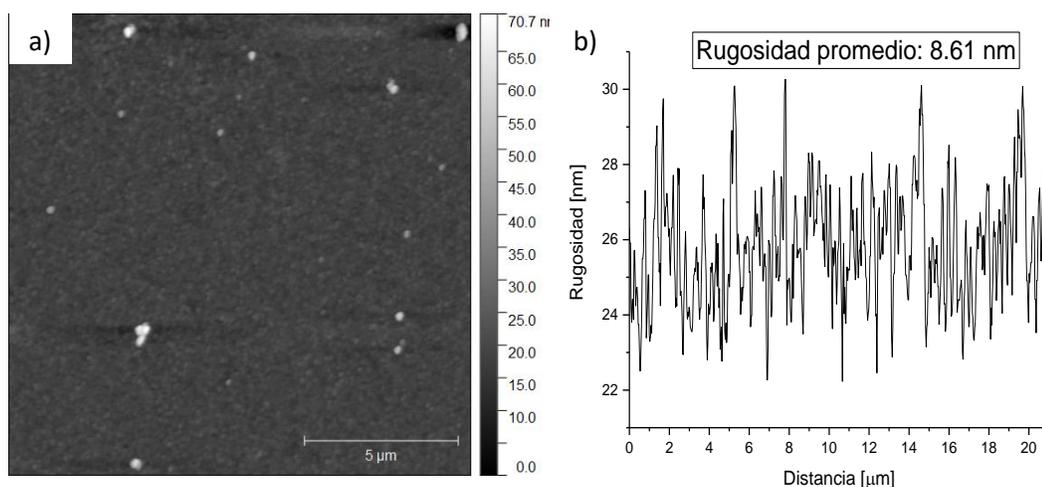


Figura 44. **a)** Micrografía de AFM y **b)** perfil de alturas correspondiente (tomado de la parte superior izquierda a la parte inferior derecha) de la película crecida a 325 °C.

Ya encontradas las condiciones de crecimiento para una película de TiO_2 con fase anatasa, se prosiguió a ver el efecto de la potencia por lo que se usaron potencias de 100 W, 120 W y 150 para la temperatura ya encontrada de 325°C . Además, se hizo otra serie de películas a una temperatura mayor, de 380°C , también variando la potencia de acuerdo a los valores ya indicados. Todas estas películas se depositaron en FTO. La figura 45 presenta las fotografías de estas películas.

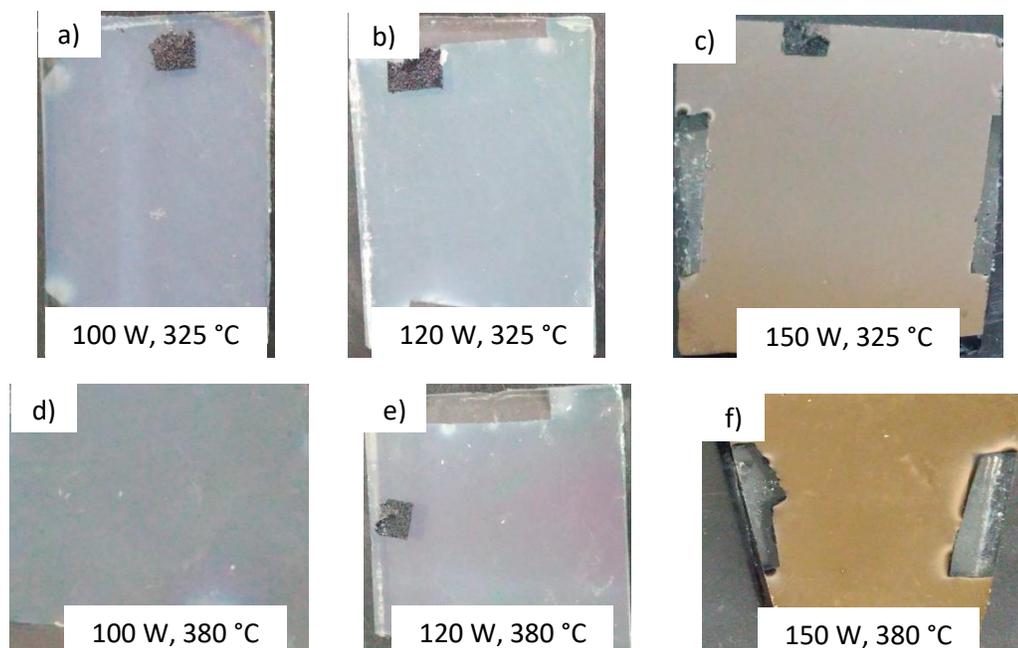


Figura 45. Fotografías de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos usando dos temperaturas, de 325°C (arriba) y 380°C (abajo), y diferentes potencias: **a) y d)** 100 W, **b) y e)** 120 W, **c) y f)** 150 W. (Espesor del vidrio de 3 mm)

Con la potencia más alta, de 150W, se obtienen películas no transparentes con una coloración dorada (ver figuras 45c y 45f característica del titanio con una oxidación incompleta, nombrado como TiO_x , esto se debe a que al aumentar la potencia se incrementa la cantidad de Ti erosionado del blanco, pero la cantidad de oxígeno ya no es suficiente para oxidarlo todo, *Gouttebaron et al. 2000*. Además, sus difractogramas muestran el pico típico del TiO_x , ver fig. 46. Estas películas entonces no tienen las características para ser usadas como capa transportadora de electrones en una celda de perovskita orgánica, por lo que fueron descartadas.

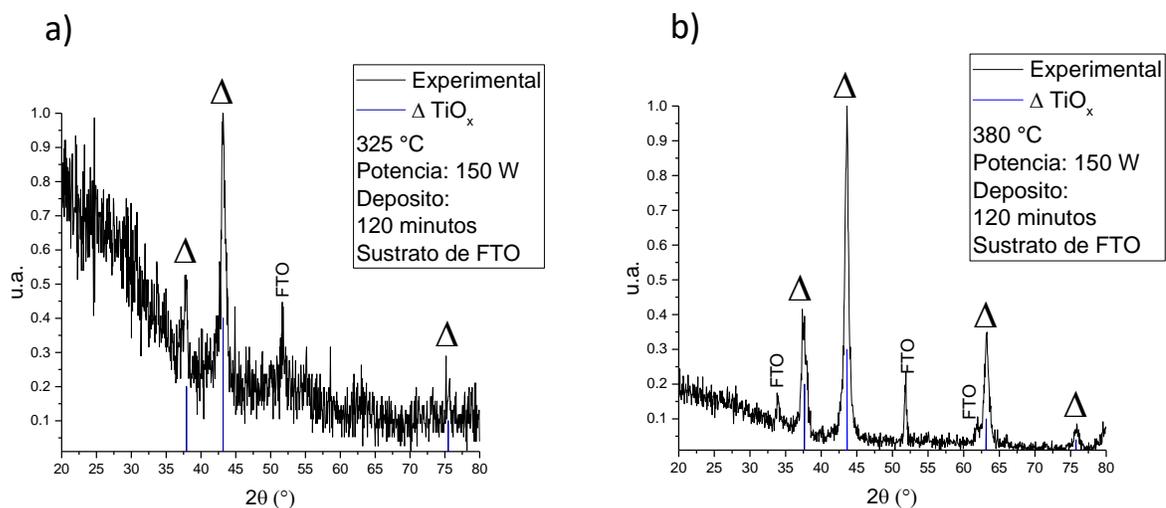


Figura 46. XRD 150 W de potencia, a) 325 °C, b) 380°C.

En las potencias más bajas, de 100 y 120 W, las películas muestran un aspecto similar a lo obtenido en la película de TiO_2 preparada por sol-gel sobre FTO con las condiciones optimizadas (ver Figs. 41a, b, d, y 41e y Fig. 33). Los espesores obtenidos por elipsometría se indican en la tabla 7.

Tabla 7. Espesores obtenidos en películas crecidas por erosión iónica.

Temperatura	Espesor	
	325 °C	380 °C
100 W	180 nm	164 nm
120 W	279 nm	258 nm

La figura 47 muestra los difractogramas donde se observa la fase anatasa del TiO_2 para las películas crecidas tanto a 100W como a 120 W. Sin embargo, a mayor potencia y temperatura, mejor cristalinidad.

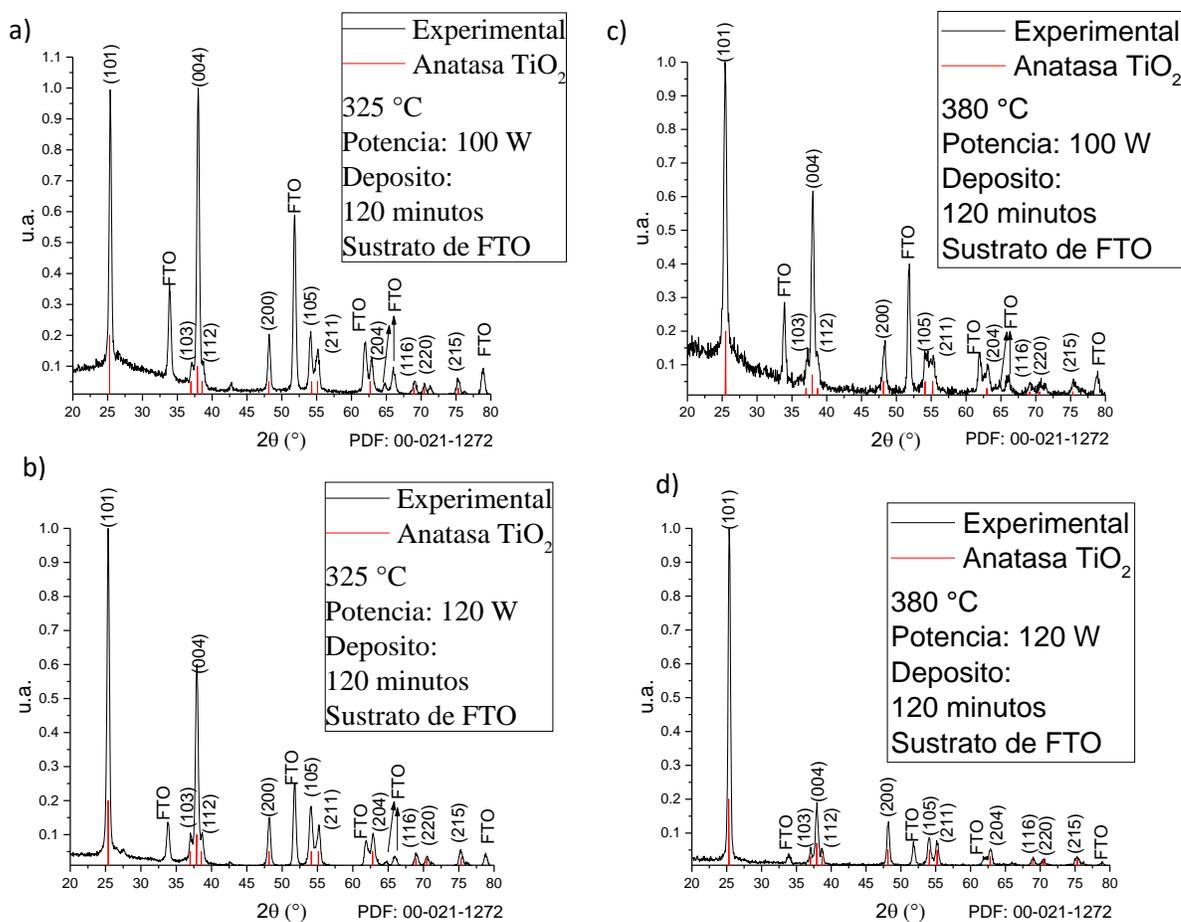


Figura 47. XRD de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos a 325 °C con a) 100 W, b) 120 W; y 380 °C con c) 100 W, d) 120 W.

Las imágenes de SEM de las películas crecidas a 100 y 120W, se presentan en la figura 48. La morfología es similar entre ellas y además a las obtenidas por sol-gel y centrifugado en las condiciones optimizadas, presentada en la figura 33, por lo que se obtiene el resultado esperado.

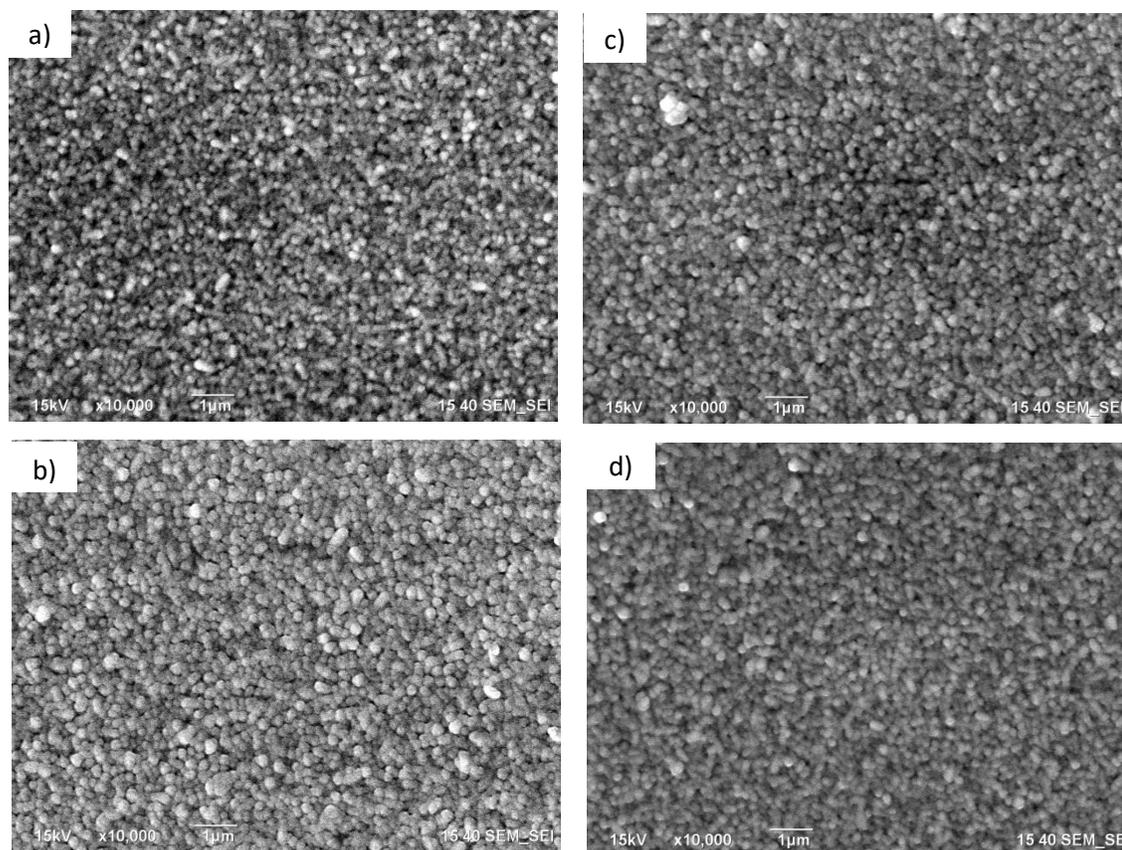


Figura 48. SEM de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos a 325 °C con **a)** 100 W y **b)** 120 W; y 380 °C con **c)** 100 W, **d)** 120 W.

La rugosidad promedio, medida a lo largo de un perfil de AFM, el cual fue tomado desde la parte superior izquierda hasta la parte inferior derecha de las micrografías, se observa en la figura 49. Los resultados indican que, a mayor temperatura y potencia, menor rugosidad.

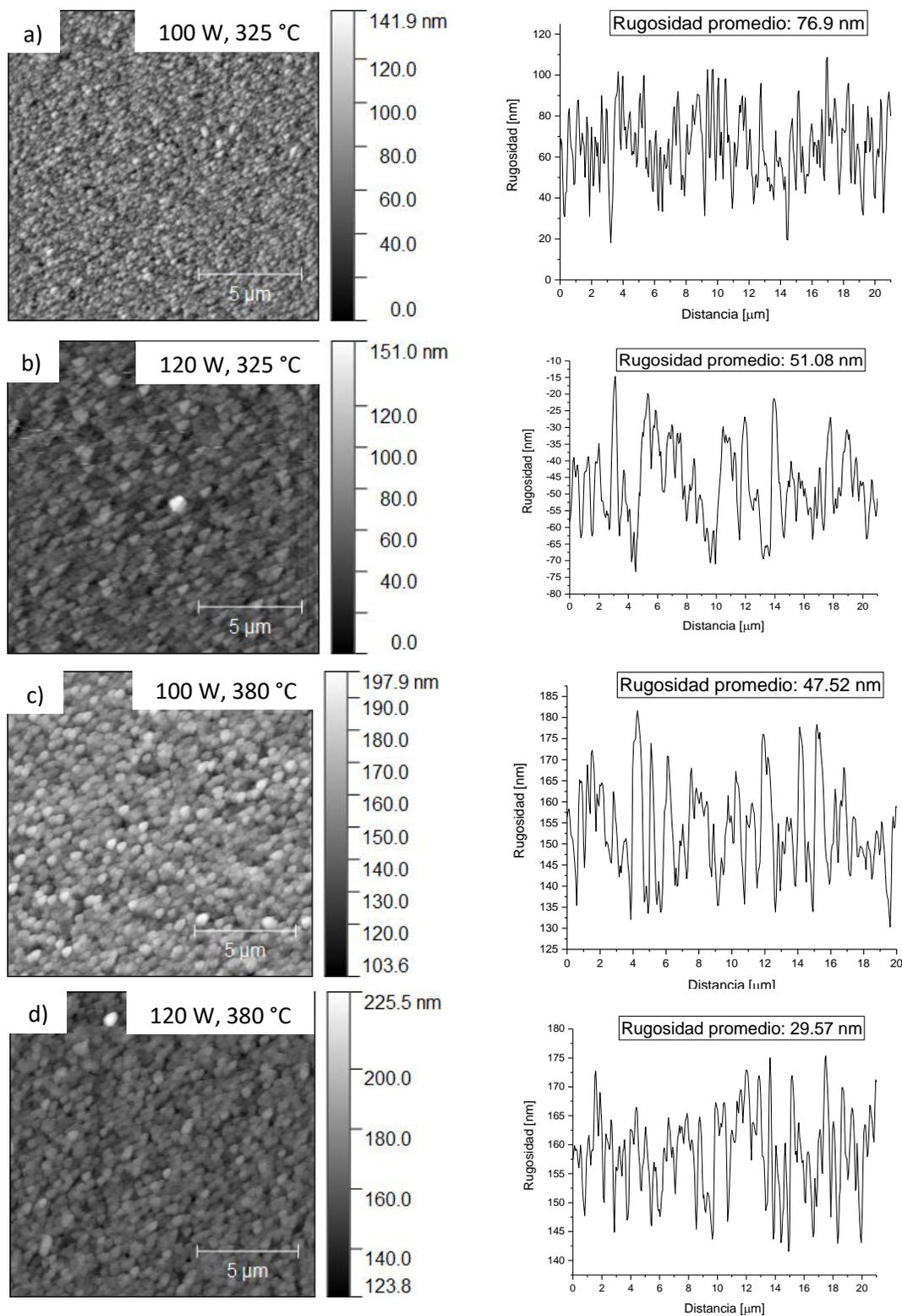


Figura 49. Derecha AFM, izquierda perfil de alturas, de películas crecidas sobre FTO por 120 minutos a 325 °C con a) 100 W y b) 120 W; y 380 °C con c) 100 W, d) 120 W.

La brecha de energía calculada para las películas crecidas a 325 °C y 380 °C con 100 W y 120 W se encuentra en el intervalo de los 3.38-3.39 eV, por lo que no hubo una variación respecto a la brecha de energía calculada para la capa continua por sol-gel. Mientras que la transmitancia se encuentra en 89% a 100 W y 88% para 120 W

Mediante la medición de cuatro puntas se obtuvo la resistencia de hoja de las películas elaboradas 325 °C y 380 °C con 100 W y 120 W, la que se mantuvo en el intervalo de los 10 a los 13 Ω/\square , valor idéntico a las películas preparadas por centrifugado en las condiciones optimizadas sin embargo el sustrato de FTO/vidrio muestra los mismo valores de resistencia, lo que indicaría que el espesor del TiO_2 no es suficiente como para evitar que la corriente pueda penetrar al conductor transparente y la resistencia medida sea de éste. En cambio, para las muestras depositadas a 150W, se midió una resistencia de 4 Ω/\square , lo que refleja el comportamiento más metálico de las películas de TiO_x .

Así entonces, con 380 °C y 120 W se obtienen las películas de TiO_2 con la misma estructura cristalina, y similar morfología, rugosidad, brecha de energía, transmitancia y cristalinidad similar a las películas preparadas por centrifugado en las condiciones optimizadas. Sin embargo, el proceso de erosión iónica requiere de 8 horas para depositar una película mientras por centrifugado es solo de 15 minutos, además de que esta última es más barata y el equipo es menos costoso.

Capítulo 5. Conclusiones.

La solución más adecuada para preparar películas de TiO_2 para aplicaciones en celdas solares mediante la técnica de sol-gel y centrifugado son de 2.3ml de TTIP, 0.2 ml de H_2O , 16 ml de EtOH y 0.4 ml de HNO_3 y un tiempo de agitación de 20 minutos, ya que como se mostró en el capítulo anterior, esta solución fue con la cual se pudieron obtener capas continuas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio y FTO, mientras que el resto de las soluciones probadas, no formaron las películas deseadas.

Las condiciones optimizadas para preparar películas continuas de TiO_2 por el método de sol-gel, a partir de la solución anterior son centrifugar a 5,000 rpm el sustrato y posteriormente agregar 0.5 ml de la solución preparada, dejar por 20 segundos girando y posteriormente colocar a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos sobre una parrilla para remover parte de la materia orgánica, repetir el proceso para obtener capas continuas más gruesas, en este trabajo se depositaron películas de 3 capas, posteriormente a las películas se les dio un tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Las películas así preparadas sobre FTO tienen un espesor promedio de 157 nm, rugosidad de 26.34 nm y la fase anatasa, con una transmitancia del 93%.

Usando 0.024 g de PEG o 0.0038 g de Pluronic F-127[®] por cada ml de solución, se obtiene una capa mesoporosa por sol-gel y centrifugado con espesores de 242 nm para las películas crecidas con PEG y 279 nm para Pluronic F-127[®], ambas con una sola capa mesoporosa depositadas sobre 3 capas continuas, dando una transmitancia del 91%.

Las películas continuas de TiO_2 también pueden depositarse por erosión iónica en las siguientes condiciones, 100 W o 120 W de potencia y temperaturas de $325\text{ }^\circ\text{C}$ y $380\text{ }^\circ\text{C}$, lo que produce depósitos con espesores de 180 nm para 100 W, 279 nm para 120 W, con $325\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura y 164 nm para 100 W, 258 nm para 120 W utilizando $380\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. En todas las películas se obtuvo la fase anatasa. Siendo la película de 120 W y $380\text{ }^\circ\text{C}$ la que resultó ser la más adecuada para ser empleada como capa conductora de electrones, con la rugosidad más baja obtenida respecto al resto, siendo esta de 29.57 nm y aunque el espesor es 100 nm más que el obtenido para 3 capas por sol-gel, este se puede reducir disminuyendo el tiempo de depósito, la transmitancia obtenida fue del 89%, por lo que es menor a la obtenida por la capa continua por sol-gel.

Ambos métodos demostraron ser funcionales para la formación de películas de TiO_2 que cumplen con las características para ser usadas como capa conductora de electrones, con resultados bastante similares, sin embargo, el método de erosión iónica conlleva más tiempo de elaboración, ya que en 1 día se

pueden crecer 2 películas como máximo, mientras que por sol-gel se pueden crecer un número mucho mayor ya que el proceso de depósito es rápido de realizar, siendo que también este último mencionado es más barato, por lo que para el caso del crecimiento de la capa conductora de electrones de TiO_2 , en este trabajo se concluye que es más conveniente hacerlo por el método de sol-gel por los motivos anteriormente descritos.

Literatura citada.

- ¿Cómo funciona una célula fotovoltaica?; Diciembre 2009; Recuperado de <http://varinia.es/blog/2009/12/09/%C2%BFcomo-funcionan-las-celulas-fotovoltaicas/>.
- Albella J.M., J.M. Martínez (2010); Fundamentos de electrónica física y microelectrónica; Universidad Autónoma de Madrid; **ADDISON-WESLEY Editorial**; Madrid. ISBN: 9780201653632.
- Canellos M. (16 de enero de 2007); Solar cell breaks efficiency record; **ZDNet News**. 28/02/ 2008.
- Chandra (2010); Open-Source Automated Mapping Four-Point Probe; **Materials (Basel)**, 10; doi: 10.3390/ma10020110.
- Chien-Hung Chiang, Chun-Guey Wu (2014); Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process; **J. Mater. Chem. A**, issue 38.
- Collavini, S., Völker, S. F. and Delgado, J. L (2015); Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells. **Angew. Chem. Int. Ed.** 54: 9757–9759.
- Dai Xiaoyan, Shi Chengwu (2015); Hydrolysis preparation of the compact TiO₂ layer using metastable TiCl₄ isopropanol/water solution for inorganic–organic hybrid heterojunction perovskite solar cells; **Journal of semiconductors**, 36.
- Davis, E. A., Mott, (1970); Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors; **Philosophical Magazine A**. 22 (179): 903–922. doi:10.1080/14786437008221061.
- Dragosits K., 2001, recuperado de: <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/dragosits/node14.html>.
- Ersen Mete (2014); Electronic structures and optical spectra of thin anatase TiO₂ nanowires through hybrid density functional and quasiparticle calculations; **Phys. Rev. B** 89, 205127; DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205127.
- Fraas L., Partain L. (2010); Solar cells and their applications. Second edition. John Wiley & Sons Inc. Publishers. Hoboken, New Jersey.
- Gobbi Angelo L. (2013); D.C. Sputtering, Encyclopedia of Tribology; **Springer**; pp 699-706.
- Goetzberger, A., Luther (October 2002); Solar cells : past, present, future; **Solar Energy Materials and Solar Cells**; volume 74, Issues 1–4, Pages 1-11.
- Gómez Tejedor J.A., J.J.Olmos Sanchis (2009); Cuestiones y problemas de electromagnetismo y semiconductores; **Servicio de Publicaciones SPUPV-99.4157**; Universidad Politécnica de Valencia; I.S.B.N.: 84-7721-827-7.
- Gouttebaron R., M. Hecq (2000); XPS study of TiOx thin films prepared by d.c. magnetron sputtering in Ar–O₂ gas mixtures; **Surf. Interface Anal.** 30, 527–530.
- Green M. A. (1982); Solar Cells: Operating Principles, Technology, and Applications; **Prentice–Hall**, Englewood Cliffs, NJ. ISBN 0138222703

- Green, M. A., Ho-baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells; **Nature Photonics**, Volume 8, Issue 7, pp. 506-514 (2014); <http://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
- Hodes, G. & Cahen, D. (2014); Photovoltaics: perovskite cells roll forward; **Nature Photon**; 8, 87–88.
- Honsberg Christiana; Four Point Probe Resistivity Measurements; Recuperado de: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/four-point-probe-resistivity-measurementswelcome-to-pvcdrom>
- Horgan, G. W. (1999); "An investigation of the geometric influences on pore space diffusion"; **Geoderma**, number 88, 55–71.
- Kieslich E., G., Sun, S., & Cheetham, A. K. (2015). Chemical Science An extended Tolerance Factor approach for organic – inorganic perovskites. **Chemical Science**, 6, 3430–3433. <http://doi.org/10.1039/C5SC00961H>
- Kun Zhao, Kui-Juan Jin (2006); Transient lateral photovoltaic effect in p-n heterojunctions of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and Si; **Appl. Phys. Lett.** 88, 141914; doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2193436>.
- Lee Jin-Wook, Taek-Yong Lee, Pil J. Po (2014); Rutile TiO_2 -based perovskite solar cells; **J. Mater. Chem. A**, issue 24. DOI: 9251-9259; DOI: 10.1039/C4TA01786B
- Lee Y. and Kataoka K. (200); Biosignal-sensitive polyion complex micelles for the delivery of biopharmaceuticals; **Soft Matter**, issue 20, 3810-3817; DOI 10.1039/B909934D
- Leguy, A. M. A., Frost, J. M., McMahon, A. P., Sakai, V. G., Kockelmann, W (2015); The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells, **P. R. F.** <http://doi.org/10.1038/ncomms8124>
- Liu, D. & Kelly, T. L. (2014); Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques; **Nature Photon.** 8, 133–138.
- LLoret J., Forment A, 2007; recuperado de: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dominios.png>
- Manasi Manoj (2014); Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO_2 nanoparticles but affecting morphology under broader view; **M.M. Int. Nano Lett** , 4:111; DOI: 10.1007/s40089-014-0111-x.
- Mehzad Ali, Parvain Gharbani *, Samad Motameni Tabatabaie (2009); Synthesis of nanosized TiO_2 powder by Sol-gel method in acidic conditions; **J. Iran. Chem. Res.**; vol. 2, 145-149.
- Milos P., Vijila C. (2015); Perovskites: solar Cells & Engineering applications- materials and device development; **Sola energy**; vol. 122
- Nam Joong Jeon, Seungchan Ryu & Sang Il Seok (2014); Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells; **Nature Materials**, 13, 897–903 doi:10.1038/nmat4014
- National Renewable Energy Laboratory, USA, 2016.
- Nelson J. (2003); The Physics of Solar Cells; **World Scientific Publishing Co Inc**; London.

- Nieto E., F. Fernández, P. Duran y C. Moure (Septiembre- Octubre 1994); Películas delgadas: Fabricación y aplicaciones; **Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio**; Vol. 33, Núm. 5.
- Nowotny, Janusz (2011); Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide; **CRC Press.**; ISBN 9781439848395.
- Pauling L (2016); The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. **J. Amer. Chem. Soc.** 51 (4).
- Ramirez Santos Álvaro Andrés., Elcy María Córdoba Tuta (2009); Desarrollo de películas porosas de TiO₂ sobre vidrio conductor ITO por el método sol-gel para su uso como fotoánodo en celdas fotoelectroquímicas; Tesis de licenciatura para obtener el grado de ingeniero químico; Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Rivera, M. (2008) ; Energía sustentable : Celdas fotovoltaicas orgánicas, **Investigaciones, C. De, & León, C. P. (n.d.)**, pp 1–8.
- Serrano Yuste P. (Agosto 2017) Energía solar y sus beneficios ¿Qué es el efecto fotovoltaico?; **Certificadosenergeticos.com**
- Simon M; 1981, Physics of Semiconductor Devices, second edition; **John Wiley and Sons Publish**; ISBN: 0-471-05661-8.
- Simonsen, M. E., & Sjøgaard (2010); Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products; **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 53(3), 485-497. DOI: 10.1007/s10971-009-2121-0
- Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2007). Principles of Instrumental Analysis; **CA: Thomson Brooks/Cole**, 6th ed. Belmont. ISBN 9780495012016.
- Smith D.L. (1995); Thin-Film Deposition: Principles Practice; **McGrawHill**, ISBN 0-07-058502-4.
- Snaith, H. J. (2013); Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high efficiency solar cells; **J. Phys. Chem. Lett.** 4, 3623–3630.
- Sol-gel methods; 2008; Recuperado de http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100_2006_sol_gel_d.pdf
- Spin-coating methods and theory (Julio 2017); Recuperado de <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- Stefanov B. and L. Österlund (2014); Tuning the Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Thin Films by Modifying the Preferred <001> Grain Orientation with Reactive DC Magnetron Sputtering; **Coatings**, 4, 587-601; doi:10.3390/coatings4030587
- Stenzel O (2005); The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction; **Springer**, p. 214. ISBN 978-3-540-27905-1.
- Sun, Z., Kim, J., Zhao, Y., Bijarbooneh, F., Malgras, V. & Dou, S. Xue. (2012). Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells with modified self-assembling highly ordered mesoporous TiO₂ photoanodes. **Journal of Materials Chemistry**, 22 (23).

- Supriyono, Yuni Krisyuningsih Krisnandi, and Jarnuzi Gunlazuardi (2016); Band Gap Energy Modification of TiO₂ Photoelectrode By PbS/CdS Quantum Dot to Enhance Visible Region Photocurrent; **International Journal of ChemTech Research**; Vol.9, No.07 pp 191-198; ISSN(Online):2455-9555.
- THIN FILM CONSULTING (Julio 2017); Recuperado de <http://www.thfc.de/>
- Toshiaki Ozawa, Mitsunobu Wasaki, Seishiro Ito (2005); Low-temperature synthesis of anatase–brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity; **Journal of Colloid and Interface Science**; Volume 281, Issue 2.
- Turner, G. (11 April 2014); Global Renewable Energy Market Outlook 2013. **Bloomberg New Energy Finance**; Recuperado de <https://www.bnef.com/insightdownload/7526/pdf>.
- Wang Y, Cui H, Zhou J (2015); Cytotoxicity, DNA damage, and apoptosis induced by titanium dioxide nanoparticles in human non-small cell lung cancer A549 cells; **Environ Sci Pollut Res Int.**;22(7):5519-30. Doi: 10.1007/s11356-014-3717-7.
- Weijun Ke, Guojia Fang (2014); Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO₂ Compact Film; **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6, 15959–15965; dx.doi.org/10.1021/am503728d
- Yanyan Gao, Hongquan Zhou (2012); Enhancement of Electron Transfer Efficiency in Solar Cells Based on PbS QD/N719 Dye Cosensitizers; **Journal of Nanomaterials**; Volume 2012, Article ID 415370 5 pages; DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/415370>
- Yasuaki Tokudome, Kenji Okada, Atsushi Nakahira, and Masahide Takahashi (2014); Switchable and reversible water adhesion on superhydrophobic titanate nanostructures fabricated on soft substrates: photopatternable wettability and thermomodulatable adhesivity; **Journal of Material Chemistry A**, issue 1. DOI: 10.1039/C3TA13536E
- Yasuhiro S., Kazufumi K. (2017); Fabrication of Perovskite-Type Photovoltaic Devices with Polysilane Hole Transport Layers; **Materials Sciences and Applications**; Vol.08 No.02, Article ID:74108.
- Yu G., J. Gao. (1995); Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions; **Science**, volume 270, Issue 5243, pp. 1789-1791. DOI: 10.1126/science.270.5243.1789.
- Yu J. (2001); Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method; **Materials Chemistry and Physics**; Volume 69, Issues 1–3, 1, Pages 25–29. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00291-1
- Yu Peter (2010); Fundamentals of Semiconductors; **Springer-Verlag**; Berlin. ISBN: 978-3-642-00709-5.
- Yu-Chang Liu, Yun-Fang Lu, Tsong-Yang Wei (2011); Nanostructured Mesoporous Titanium Dioxide Thin Film Prepared by Sol-gel Method for Dye-Sensitized Solar Cell; **International Journal of Photoenergy**; Volume 2011, Article ID 619069. doi:10.1155/2011/619069.
- Zambrano S. M., A. Zelcer, M. G. Bellino (2011); Desarrollo de reactores basados en películas de materiales mesoporosos para la destrucción de nitratos disueltos en agua; **Revista de la facultad de ingeniería**, CNEA, Argentina; 25.

- Zambrano S. M., A. Zelcer, M. G. Bellino (2011); Desarrollo de reactores basados en películas de materiales mesoporosos para la destrucción de nitratos disueltos en agua; **Revista de la Facultad de Ingeniería**, Gerencia de Química, Centro Atómico de Constituyentes, CNEA, Argentina; Vol. 25, 27-35.
- Zhu X.; Hovmöller S.; Oleynikov P. (2011). Electron Crystallography: Electron Microscopy and Electron Diffraction. International Union of Crystallography Texts on Crystallography. **Oxford University Press**.