



INAOE

**DISEÑO, FABRICACIÓN Y ANÁLISIS DE
CELDA GRÄTZEL UTILIZANDO (TiO₂ Y
ZnO):Mg COMO FOTO-ÁNODOS**

Por

Arturo III Espinoza Duarte
M.C., INAOE

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de
**DOCTOR EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD
DE ELECTRÓNICA**

En el

**Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y
Electrónica**

Julio 2024

Tonantzintla, Puebla

Supervisada por

Dr. Carlos Zúñiga Islas
Dra. Ana Lilia Leal Cruz

©INAOE 2024

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y
distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes
mencionando la fuente.



RESUMEN

Estudios recientes sobre celdas Grätzel (CG) se han enfocado en aumentar su eficiencia mediante diversos métodos y diseños, ya que esta depende de las propiedades y características de las distintas capas que las componen. Los foto-ánodos son una parte crucial, ya que deben contar con propiedades como una inyección y un transporte de cargas eficiente.

En este trabajo doctoral, se diseñaron e investigaron foto-ánodos de dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) impurificados con magnesio (Mg) durante la síntesis como de manera superficial, y sensibilizados con tres distintos colorantes: clorofilas, antocianinas y ftalocianinas de zinc para la fabricación de CG. Se plantea la hipótesis de que el Mg en las películas de TiO_2 y ZnO sensibilizadas con clorofila aumentará la afinidad en la interfase colorante-semiconductor y la eficiencia en las celdas, debido al Mg presente en la estructura molecular de la clorofila.

Se desarrollaron métodos para el depósito de la capa de bloqueo y porosa de TiO_2 y ZnO impurificadas con Mg para los foto-ánodos de las CG. En cuanto a las películas de TiO_2 , se logró el depósito de ambas capas en un solo paso. Las películas fueron caracterizadas mediante espectroscopia Raman, UV-Visible, fotoluminiscencia (PL) y Microscopia electrónica de barrido (SEM, por *Scanning Electron Microscope*). Los resultados de Raman y UV-Visible mostraron que la estructura cristalina es anatasa para el TiO_2 y wurtzita para el ZnO , con un band gap de 3.39 eV y 3.29 eV, respectivamente. SEM reveló una superficie rugosa y porosa en las películas de ZnO , mientras que las películas de TiO_2 resultaron ser compactas y densas. Por otro lado, los resultados de PL indicaron que la tasa de recombinación de las cargas disminuye con 0.5 M de Mg en la superficie de las películas de TiO_2 y ZnO .

Se aplicó el diseño de experimentos ortogonal L9 de Taguchi para la fabricación y optimización de las CG, evaluando cuatro parámetros: concentración de Mg, temperatura de recocido, tipo de colorante en los foto-ánodos y grosor de los espaciadores, cada uno con tres niveles. El análisis L9

reveló que la concentración de Mg y los colorantes tienen la mayor contribución relativa a la eficiencia de las CG de ambos materiales. Además, se observó que reducir el grosor de los espaciadores a 150 μm mejora la eficiencia de las CG. El análisis de los resultados permitió confirmar la hipótesis planteada, demostrando que los foto-ánodos con Mg y clorofila presentaron los valores más altos en el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), para las CG de TiO_2 y ZnO . Esta investigación demostró que es posible realizar experimentos de manera más eficiente y con un análisis cuantitativo para optimizar la eficiencia.

ABSTRACT

Recent studies on Grätzel cells (CG) have focused on increasing their efficiency through various methods and designs, as this efficiency depends on the properties and characteristics of the different layers that compose them. Photoanodes are a crucial part of this structure, as they must exhibit properties such as efficient charge injection and transport.

In this doctoral work, magnesium (Mg)-doped titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) photoanodes were designed and investigated, both during synthesis and surface modification. These photoanodes were sensitized with three distinct dyes: chlorophylls, anthocyanins, and zinc phthalocyanines for the fabrication of CG. The hypothesis posited is that Mg in the TiO_2 and ZnO films sensitized with chlorophyll will increase the affinity at the dye-semiconductor interface and enhance cell efficiency, owing to the Mg present in the molecular structure of chlorophyll.

Methods were developed for depositing the blocking and porous layers of Mg-doped TiO_2 and ZnO for the CG photoanodes. For the TiO_2 films, both layers were successfully deposited in a single step. The films were characterized using Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, photoluminescence (PL), and scanning electron microscopy (SEM). Raman and UV-Visible results indicated that the crystalline structure is anatase for TiO_2 and wurtzite for ZnO, with a band gap of 3.39 eV and 3.29 eV, respectively. SEM revealed a rough and porous surface for the ZnO films, whereas the TiO_2 films were compact and dense. Additionally, PL results indicated that the charge recombination rate decreases with 0.5 M of Mg on the surface of the TiO_2 and ZnO films.

The Taguchi L9 orthogonal design of experiments was applied for the fabrication and optimization of the CG, evaluating four parameters: Mg concentration, annealing temperature, type of dye on the photoanodes, and thickness of the spacers, each with three levels. The L9 analysis revealed that Mg concentration and the dyes have the greatest relative contribution to the efficiency of the CG of both materials. Moreover, it was observed that reducing

the spacer thickness to 150 μm improves CG efficiency. The analysis of the results confirmed the hypothesis, demonstrating that photoanodes with Mg and chlorophyll exhibited the highest open-circuit voltage (V_{oc}) values for both TiO_2 and ZnO CGs. This research demonstrated that experiments could be conducted more efficiently and with quantitative analysis to optimize efficiency.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto científico a través de su apoyo económico, identificado con el número de CVU 787706. También, extendiendo mi más sincera gratitud al Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) por proporcionar los espacios y herramientas necesarias, así como por contar con un personal altamente capacitado, que hicieron posible el desarrollo de este estudio.

Agradezco a la Universidad de Sonora (UNISON) por ofrecerme el espacio de laboratorio donde se llevó a cabo gran parte de este proyecto de tesis. A mi asesor de tesis, el Dr. Carlos Zúñiga Islas, le estoy inmensamente agradecido por su confianza y apoyo incondicional en cada etapa de este proyecto. A mi co-asesora, la Dra. Ana Lilia Leal Cruz, le agradezco profundamente su invaluable apoyo y dedicación para superar los desafíos presentados durante el desarrollo del proyecto.

Quiero reconocer también al personal del INAOE, tanto investigadores como técnicos, cuya colaboración y asistencia fueron cruciales para la realización de las mediciones necesarias y la obtención de resultados precisos. A mis compañeros del INAOE, les agradezco por compartir sus conocimientos y experiencias en las diversas charlas académicas y sociales, enriqueciendo así mi formación y el desarrollo de esta investigación.

A mi madre,
Cleotilde Duarte Corral por brindarme su apoyo incondicional y ser parte
fundamental para la culminación de este trabajo de tesis.

A mi novia,
Janneth G. Durazo Fimbres quien me ha acompañado y alentado en este
proceso investigativo.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	11
1.1 Efecto fotovoltaico y generación de energía.....	12
1.2 Generaciones de tecnologías fotovoltaicas y parámetros principales de celdas solares.....	14
1.3 Semiconductores en celdas solares.....	20
1.4 Proyecto doctoral.....	23
1.4.1 Objetivos.....	23
1.4.2 Justificación.....	24
1.4.3 Hipótesis.....	25
1.4.4 Problemas por resolver.....	26
1.5 Organización de la tesis.....	26
CAPÍTULO 2 CELDAS GRÄTZEL	28
2.1 Funcionamiento de celdas Grätzel.....	30
2.2 Marco teórico.....	32
2.2.1 Generación, separación y transporte de cargas en celdas.....	33
2.2.1.1 Semiconductores orgánicos.....	33
2.2.1.2 Semiconductores inorgánicos (TiO ₂ y ZnO nanoestructurado).....	37
2.2.1.3 Electrolitos (Par redox I^-/I_3^-).....	40
2.3 Estado del arte.....	41
2.3.1 Celdas Grätzel basadas en TiO ₂ con Mg.....	43
2.3.2 Celdas Grätzel basadas en ZnO con Mg.....	44
2.3.3 Clorofila como colorante en celdas Grätzel.....	45
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
3.1 Experimento I.....	48
3.1.1 Capa de bloqueo.....	48
3.1.2 Sensibilización de foto-ánodos.....	50
3.1.3 Fabricación de contraelectrodo.....	51

3.1.4	Fabricación de electrolito.....	52
3.1.5	Fabricación de celdas Grätzel.....	53
3.2	Experimento II.....	53
3.2.1	Capa porosa.....	53
3.2.2	Preparación de pasta y depósito por Dr. Blade.....	54
3.2.3	Tratamiento superficial (TS) con Mg y tratamiento térmico (TT)..	55
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		57
4.1	Capa de bloqueo de TiO ₂ y ZnO con y sin Mg (Experimento I).....	58
4.1.1	Espectroscopia Raman.....	58
4.1.2	Espectroscopia de Uv-Vis.....	60
4.1.3	Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....	61
4.1.4	Microscopia Electrónica de barrido SEM.....	63
4.1.5	Caracterización eléctrica de celdas Grätzel con capa de bloqueo de TiO ₂ y ZnO con y sin Mg.....	67
4.2	Capa de bloqueo y porosa de TiO ₂ y ZnO con TS con Mg y TT (Experimento II).....	68
4.2.1	Espectroscopia Raman.....	68
4.2.2	Espectroscopia de UV-Vis.....	69
4.2.3	Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....	71
4.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido SEM.....	72
4.2.5	Caracterización eléctrica de celdas Grätzel con capa de bloqueo y porosa de TiO ₂ y ZnO.....	75
4.3	Diseño de experimentos ortogonal L9 de Taguchi.....	76
4.3.1	Caracterización eléctrica de celdas Grätzel de ZnO con Mg incorporado superficialmente.....	77
4.3.1.1	Análisis de varianza (ANOVA).....	81
4.3.2	Caracterización eléctrica de celdas Grätzel de TiO ₂ con Mg incorporado superficialmente.....	82
4.3.2.1	Análisis de varianza (ANOVA).....	85
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....		87

5.1 Trabajo a futuro.....	88
5.2 Aportaciones científicas.....	89
5.3 Referencias.....	93

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La crisis climática sigue siendo una de las problemáticas más urgentes que la humanidad debe atender y comunicar de manera eficaz. Esta crisis es causada por diversos factores, principalmente el uso generalizado de fuentes de energía fósil (petróleo, carbón, gas natural), las cuales emiten gases de efecto invernadero a la atmósfera, contribuyendo al aumento de la temperatura global (calentamiento global). Por lo tanto, ha sido de gran interés científico estudiar y fabricar fuentes de energía renovable para contrarrestar la crisis climática actual. En este sentido, existen diversas fuentes para generar energía renovable como la eólica, hidráulica, geotérmica y solar, entre otras. Esta última ha sido la que más ha llamado la atención debido a que la fuente de energía, el sol, es inagotable. Así mismo, dentro de la tecnología existente que utilizan la radiación solar como principal fuente de energía aprovechan diversos mecanismos de transducción, entre ellos están:

- Conversión térmica solar: Este mecanismo utiliza la energía solar para producir calor y transferirlo a otro medio como el agua.
- Conversión termoeléctrica: El mecanismo de operación es similar al anterior, la diferencia es que se aprovecha el vapor del agua que se genera para mover grandes turbinas que producen energía.
- Conversión química: Algunos materiales presentan propiedades fotoquímicas que se aprovechan para fines de almacenamiento de energía.
- Conversión fotovoltaica: En este caso se aprovecha la radiación solar para convertirla en energía eléctrica por medio del fenómeno conocido como efecto fotovoltaico producido por dispositivos conocidos como celdas solares.

En las últimas décadas, la tecnología fotovoltaica ha presentado grandes avances implementando nuevos diseños y materiales que han abaratado los costos de producción y reducido cada vez más el impacto ambiental por cada

nueva generación de tecnología fotovoltaica que emerge. La Agencia Internacional de la Energía (AIE) ha estimado que este tipo de tecnología es la más barata frente al carbón o al gas natural alcanzando un récord en 2022 en generación de energía arriba del 26 %, alrededor de 1300 TWh. Por lo tanto, en 2023 para la AIE el estado de seguimiento en las distintas aplicaciones de la tecnología fotovoltaica ha pasado de “se necesitan más esfuerzos” a “en camino”. En el reporte de la perspectiva energética mundial de 2023 (World Energy Outlook 2023)¹ se menciona que las energías renovables están proyectadas para contribuir con el 80% de la nueva capacidad de energía hasta 2030, en el marco del escenario de las políticas declaradas (STEPS, por sus siglas en ingles), siendo la energía fotovoltaica la responsable de más de la mitad de esta contribución. Evidentemente, la tecnología fotovoltaica gana cada vez más campo de aplicación de manera gradual, como se muestra en la gráfica de la Figura 1.

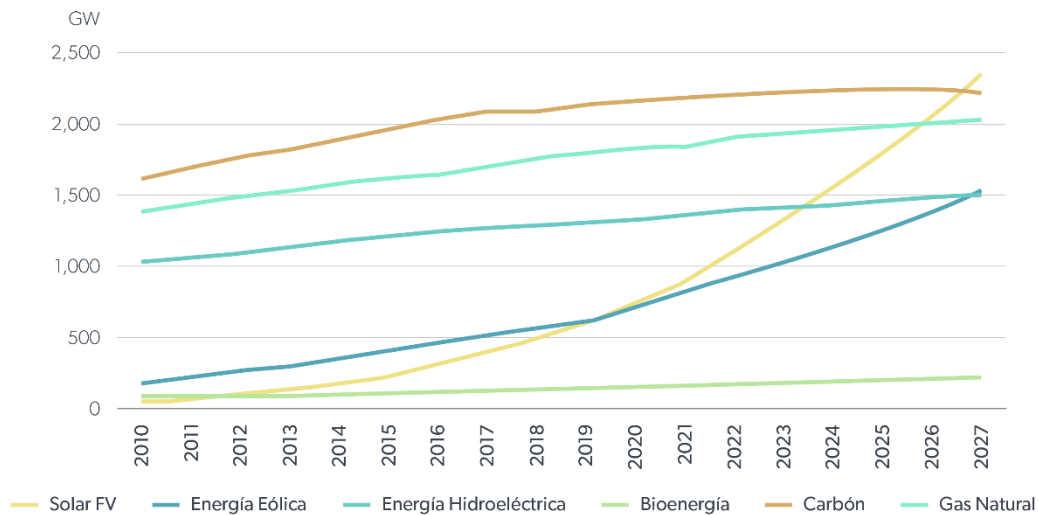


Figura 1. Capacidad energética acumulada por tecnología según la AIE (2010-2027).¹

1.1 Efecto fotovoltaico y generación de energía

El efecto fotovoltaico se produce cuando se genera un voltaje entre dos terminales de un sistema al ser expuesto a la luz. Este fenómeno fue

descubierto por el físico Alexandre E. Bequerel en 1839 mediante celdas electrolíticas. A través del efecto fotovoltaico, se puede generar corriente eléctrica en dispositivos como las celdas solares. Este efecto ocurre en materiales semiconductores que generan pares electrón-hueco al incidir luz con energía igual o mayor a la banda prohibida (E_g) del material.

Las celdas solares comerciales actuales están principalmente compuestas de materiales semiconductores basados en silicio cristalino (c-Si), tanto monocristalino como policristalino. Estos materiales tienen la capacidad de absorber fotones en un determinado rango del espectro electromagnético, produciendo pares electrón-hueco. En una estructura de unión p-n (celda solar), las cargas se separan (efecto fotovoltaico) y los electrones fotogenerados son colectados a través de los contactos para producir energía (ver Figura 2).

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, existen nuevos materiales y estructuras de celdas solares que aprovechan el mismo efecto, pero que reducen los costos de producción y tienen un menor impacto ambiental negativo.

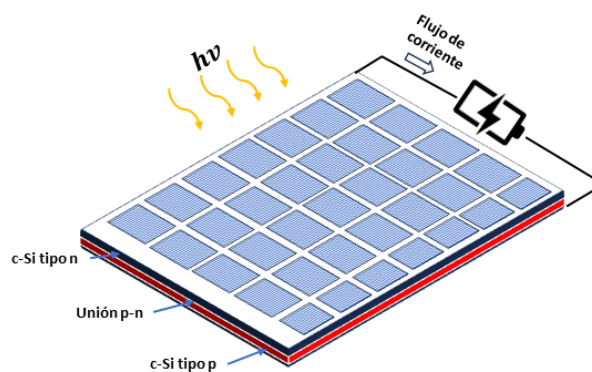


Figura 2. Módulo de celdas solares de silicio cristalino (Si-c).

1.2 Generaciones de tecnologías fotovoltaicas y parámetros principales de celdas solares

La clasificación de las tecnologías de celdas solares ayuda a tener una amplia perspectiva de la tendencia en eficiencia récord (η) de cada una de las generaciones y se identifica la tendencia del futuro desarrollo. La clasificación de las celdas solares, propuesta inicialmente por Martin A. Green,² ha seguido principalmente un desarrollo histórico cualitativo, el cual no necesariamente implica que cierta tecnología sea obsoleta o abandonada y se basa según el tipo de materiales y estructuras que conforman a las celdas solares:

- Primera generación (celdas de silicio cristalino): Silicio monocristalino (mono c-Si) y policristalino (poly c-Si). Estas celdas se caracterizaban inicialmente sus altos costos, pero ofrecían buenas eficiencias. Sin embargo, en la actualidad, sus costos se han reducido considerablemente.
- Segunda generación (celdas de película delgada): Silicio amorfo (a-Si), telururo de cadmio (CdTe) y seleniuro de galio cobre-indio (CIGS). Estas tecnologías surgieron para reducir los costos mediante un menor consumo de materiales, aunque presentan eficiencias ligeramente más bajas y un mayor impacto ambiental.
- Tercera generación (celdas solares de materiales emergentes): Perovskita, orgánicas, puntos cuánticos y celdas Grätzel (CG). Caracterizadas por tener potencial de alcanzar un alto rendimiento, inclusive más allá del límite teórico de unión simple de Shockley-Queisser³ (> 30 % de eficiencia), a un bajo costo e impacto ambiental.

La Figura 3 muestra un gráfico que el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés) origina a partir de las eficiencias más altas obtenidas en los laboratorios de certificación de distintos grupos de investigación de diferentes tecnologías fotovoltaicas.

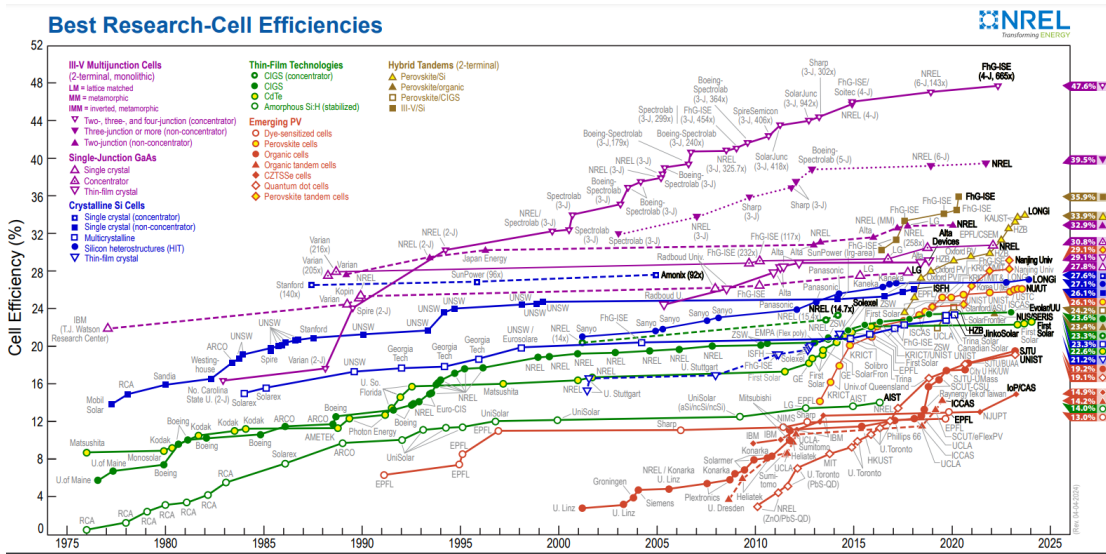


Figura 3. Eficiencias certificadas de diferentes tecnologías de celdas solares.⁴

A su vez, Martina Schmid en un reciente estudio,⁵ enriquece esta clasificación de celdas solares tomando en cuenta la η y el precio de los módulos (\$) por m^2 (η vs $\$/m^2$) y por W (η vs $\$/W$), así como el grosor de películas (d , η/d vs $\$/W$) como variable cuantitativa al gráfico inicial de M. Green. Al analizar diferentes representaciones de los valores cuantitativos permite un mejor enfoque de las investigaciones desde varias perspectivas. Por ejemplo, tomando en cuenta η vs $\$/m^2$, se puede determinar que la tecnología de c-Si ha mostrado grandes avances abaratando costos (66.8 $\$/m^2$) y elevando eficiencias (26.7 %). Además, las celdas de película delgada se mantienen debajo de las eficiencias de c-Si (10.2 – 23.7 %), pero a un menor precio (22.4 – 63.8 $\$/m^2$), a excepción de las celdas de perovskita (94.8 $\$/m^2$) y CIGS (117 $\$/m^2$). Por otro lado, las celdas conformadas de materiales III-V como el arseniuro de galio (GaAs) y el fósforo de indio (InP) se mantienen a elevados costos con respecto al c-Si (18.6×10^3 – 143×10^3 $\$/m^2$), lo que las hace candidatas a aplicaciones específicas y a marcar tendencia empleando nuevas tecnologías como concentradores y estructuras multi uniones. Esta tendencia de precios cambia dependiendo de la perspectiva con la que se observe (η vs

$\$/m^2$, η vs $\$/W$ o η/d vs $\$/W$). Sin embargo, cabe notar que desde estas tres perspectivas las celdas Grätzel (CG) se mantienen con el menor costo por m^2 (22.4 $\$/m^2$) y por W (0.2 $\$/W$). En la Tabla I se muestra la comparativa de tecnologías de celdas solares con respecto al precio por m^2 y por W y la η .

Tabla I. Comparativa de tecnologías fotovoltaica con respecto al $\$/m^2$, $\$/W$ y la η .

Tecnología fotovoltaica	$\$/m^2$	$\$/W$	η
c-Si	66.8	0.25	26.7
CdTe	63	0.3	21
CIGS	117	0.5	23.35
Perovskita	94.8	0.4	23.7
GaAs	22.4×10^3	77	29.1
InP	18.6×10^3	77	24.2
Orgánicas	30.5	0.2	15.24
a-Si	30.6	0.3	10.2
Celdas Grätzel	22.4	0.2	11.2

Para obtener una visión más completa de las distintas tecnologías de celdas solares, la Tabla II presenta un resumen de sus ventajas y desventajas, así como su estado tecnológico actual.

Tabla II. Ventajas, desventajas y estado actual de tecnologías de celdas solares.

Tecnología de celda solar	Ventajas	Desventajas	Estado
c-Si	Eficiencias altas.	Se requieren equipos sofisticados y caros, grandes cantidades de Si.	Tecnología madura, producción a gran escala.
Multi-uniión GaInP, GaAs, InGaAs, etc (III-V)	Tecnología de mayor eficiencia, se usa en proyectos espaciales.	Producción de capas cristalinas, tecnología costosa.	Etapas de investigación.

a-Si y nanoestructurado	a-Si necesita menos material como película delgada con respecto al c-Si.	Bajas eficiencias.	Poca estabilidad y degradación por luz/humedad.
CdTe	Su rendimiento es aceptable a baja intensidad de luz.	El cadmio es un material tóxico.	Tecnología madura.
CIGS	Presenta las mejores eficiencias de celdas de película delgada, resistencia al calor.	Costo de producción es más caro que CdTe y poly c-Si.	En escala industrial.
Celdas Grätzel	Buen rendimiento a bajas intensidades de luz y luz difusa, absorción de luz en un amplio ángulo, no tóxica, bajo costo de producción e impacto ambiental, flexibilidad, transparencia.	Problemas de estabilidad debido a los solventes en electrolitos.	Del desarrollo a la aplicación en algunos campos, etapa de investigación.
Celdas orgánicas	Tecnología solar más barata y bajo impacto ambiental.	Poca estabilidad.	Etapas de investigación.
Perovskitas	Crecimiento rápido de la eficiencia.	Poca estabilidad, el Pb es un material tóxico.	Etapas de investigación.

De esta manera, es posible relacionar los costos de producción, el impacto ambiental y las eficiencias obtenidas por diferentes grupos de trabajo con las eficiencias teóricas de cada generación de celdas solares para identificar las potenciales áreas de investigación en celdas solares. En este sentido, las celdas Grätzel se muestran como buen candidato a la investigación debido a los bajos costos de producción, casi nulo impacto ambiental y a que sus

eficiencias actuales se encuentran debajo del límite teórico, y a que esta eficiencia puede pasar el límite teórico de unión simple de Shockley-Queisser en futuras investigaciones.⁶⁻⁹ La Figura 4 muestra la evolución de la eficiencia de conversión de las CG.

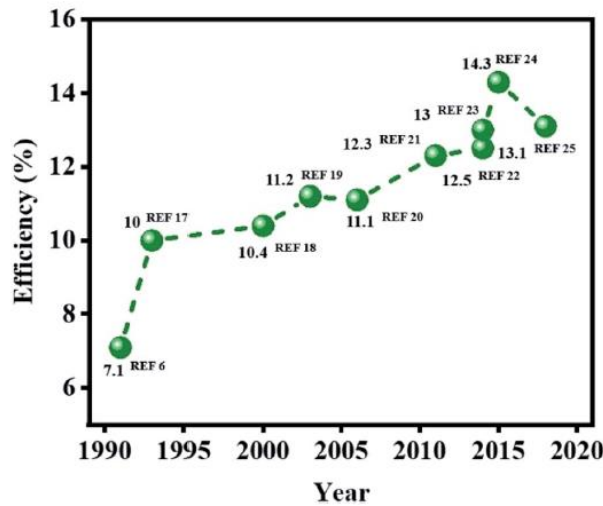


Figura 4. Evolución de la eficiencia de conversión (η) de las CG.¹⁰

Por otra parte, para obtener las eficiencias y algunos parámetros de importancia en celdas solares se hacen medidas eléctricas de corriente contra voltaje (I-V) donde se toma en cuenta la radiación incidente desde el sol a la corteza terrestre. Esta radiación varía debido principalmente a efectos atmosféricos, como: absorción y dispersión de la luz, distintas concentraciones de vapor de agua, nubes y contaminación, así como la localidad donde se mide y la temporada del año; factores que afectan las mediciones de celdas solares. Por lo tanto, el método de medición de curvas I-V debe ser estandarizado con el objetivo de comparar mediciones de celdas solares entre distintos equipos de trabajo. En este sentido, se desarrolló el concepto de Masa de Aire (Air Mass, AM) que es la longitud de trayectoria que la luz recorre a través de la atmósfera terrestre normalizada a la longitud de la trayectoria más corta. Es decir, el AM cuantifica la reducción de potencia de la luz que pasa a través de

la atmósfera terrestre. El espectro estándar en la superficie de la tierra se conoce como AM1.5G el cual incluye radiación directa y difusa, y tiene un valor de potencia aproximado de 970 W/m². Pero por convención ese valor se toma como 1 kW/m² como referencia para medir curvas I-V en celdas solares. Otro factor que afecta el desempeño de las celdas solares es la temperatura, la cual se toma a 25 °C como valor estandarizado dentro de las condiciones del AM1.5G. La Figura 5 muestra algunos parámetros importantes de las celdas solares que se obtienen al hacer mediciones eléctricas I-V de celdas solares bajo condiciones estándar AM1.5G.

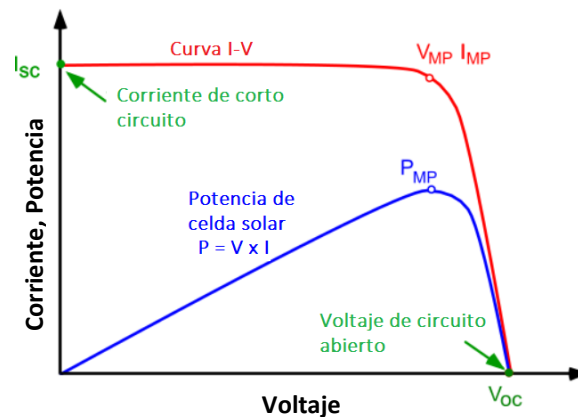


Figura 5. Parámetros principales de curvas I-V de celdas solares.

Aunque este método de caracterización no es el único para celdas solares, permite calcular la eficiencia de conversión η , que se define como la razón de potencia o energía de salida desde la celda solar a la potencia de entrada desde el sol. La η es el parámetro más utilizado para comparar el desempeño de una celda con otra y se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} = \frac{P_{MP}}{P_{in}}$$

Donde, V_{oc} es el voltaje de circuito abierto, I_{sc} es la corriente de corto circuito, FF es el factor de llenado, P_{in} y P_{MP} son la potencia de entrada y máxima (o de salida), respectivamente. El V_{oc} es el voltaje máximo disponible en la celda solar cuando la corriente neta a través del dispositivo es cero. Este voltaje

corresponde a la cantidad de polarización directa en la celda solar debido a la unión de materiales con diferente concentración de cargas cuando la celda es iluminada. La I_{sc} es la corriente a través de la celda solar cuando el voltaje a través de la celda es cero; es decir, es la corriente máxima que la celda solar puede generar, y ocurre por la generación y colección de cargas fotogeneradas (pares electrón-hueco). La potencia máxima de una celda solar está determinada por los parámetros V_{oc} , I_{sc} y FF. El FF se define como la potencia máxima (P_{MP}) dividida por el producto $V_{oc} \times I_{sc}$:

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{oc}I_{sc}}$$

La potencia de entrada (P_{in}), en condiciones estándar, es de 1 kW/m² o de 100 mW/cm². Entonces, si se cuenta con una celda solar con un área activa de 1.4 x 1.9 cm = 2.66 cm², como es el caso en este trabajo de tesis, la P_{in} será:

$$P_{in} = 100 \text{ mW/cm}^2 \times 2.66 \text{ cm}^2 = 266 \text{ mW}$$

1.3 Semiconductores en celdas solares

Como se puede observar del apartado anterior, se fabrican y se utilizan una gran variedad de materiales semiconductores para aplicaciones en celdas solares. El principal material semiconductor es el silicio cristalino, no solo en celdas solares de la primera generación, sino también en circuitos integrados en general. Comúnmente el silicio es dopado con boro (B) y fósforo (P) para formar silicio tipo p y tipo n, respectivamente. La celda solar es la unión de los materiales tipo p y tipo n para formar lo que se conoce como unión p-n, la cual es fundamental para el funcionamiento de las celdas solares, una con una mayor concentración de electrones e⁻ (región tipo n) y otra con una mayor concentración de huecos h⁺ (región tipo p). Cuando estas dos regiones de semiconductor son unidas, los electrones migran hacia la región tipo p y los huecos hacia la región tipo n por difusión, debido a la diferencia de concentración de carga. Los electrones y los huecos que migran en dirección opuesta se recombinan entre sí para formar la región de carga espacial o

región de agotamiento donde, a su vez, se forma un campo eléctrico dentro de esta región que mantiene a los electrones y huecos en la región n y p, respectivamente. Aunque, algunas cargas tienen suficiente energía para pasar a través de la región de agotamiento en equilibrio térmico. Por lo tanto, cuando a este sistema le incide luz se genera una mayor cantidad de cargas en ambas regiones n y p, y el campo eléctrico interno ayuda a separar las cargas en dirección opuesta a su difusión dirigiéndolas al electrodo correspondiente como se muestra en la Figura 6.

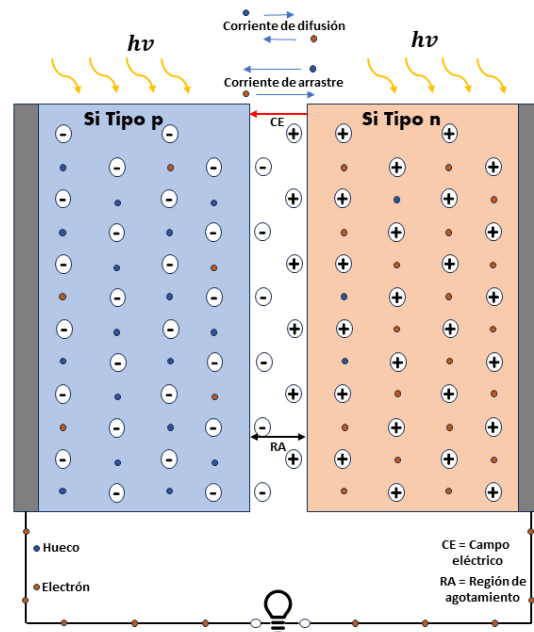


Figura 6. Funcionamiento general de celdas solares de silicio de unión p-n.

Las celdas solares de la segunda generación son fabricadas con materiales II-VI y III-V que incluyen una gran variedad de semiconductores distintos al Si, pero que siguen el mismo concepto de funcionamiento de unión p-n. Para formar este tipo de semiconductores, se integran diversos elementos químicos que al sintetizarse de forma adecuada forman materiales semiconductores

binarios (CdTe, GaAs, InP, etc.), ternarios (GaInP, InGaAs, etc.) y cuaternarios (CIGS, CZTS, CZTSe, GaInAsP, etc.) con distintas propiedades. En este tipo de celdas, se recurre al diseño de arreglos de película delgada más complejos, generalmente multicapas y multi uniones de distintos semiconductores que conforman la unión p-n, como se muestra en la Figura 7.

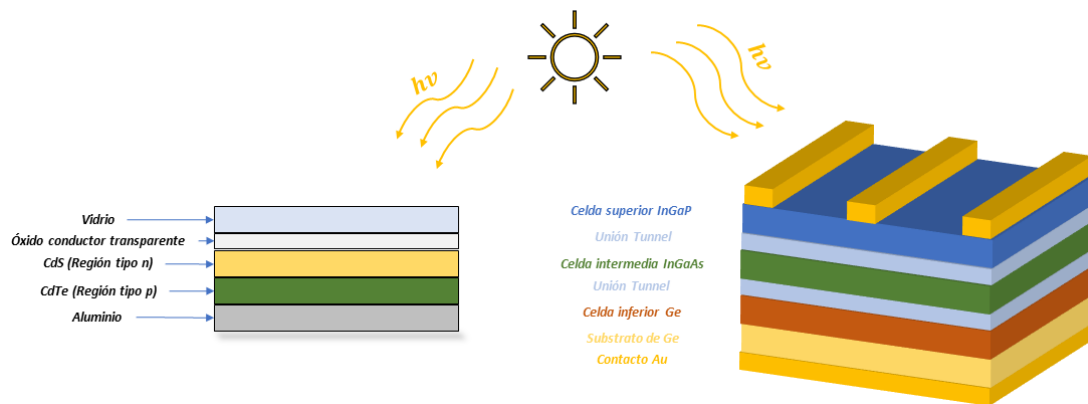


Figura 7. Celdas solares multi capa y multi unión.

Estos arreglos con uniones p-n aprovechan los distintos valores de band gap (E_g) de los semiconductores con la finalidad de que cada capa de semiconductor absorba en cierta región del espectro solar y así, al integrarlos, poder absorber varias regiones del espectro solar en un solo dispositivo.

En la tercera generación de celdas solares se continúan implementando diseños estructurales de película delgada, pero con semiconductores nanoestructurados con un menor impacto ambiental y un reducido costo. Específicamente las celdas Grätzel (CG), entraron al campo de las tecnologías solares con una perspectiva de funcionamiento totalmente diferente. Como veremos más adelante, en el Capítulo II de este trabajo de tesis, los materiales nanoestructurados como el TiO_2 y el ZnO han sido los semiconductores por

excelencia usados como foto-ánodos en la fabricación de CG más eficientes, aunque no han sido los únicos óxidos que se han implementado en CG.

1.4 Proyecto doctoral

La presente propuesta es obtener películas de TiO_2 y ZnO dopados con magnesio (Mg) mediante la síntesis de los óxidos metálicos, y también depositarlo de manera superficial sobre las películas para utilizarlas como foto-ánodos. Además, estudiar la fenomenología asociada al funcionamiento y desempeño de CG. Así como analizar la afinidad entre la clorofila y el Mg en los foto-ánodos. Con este fin, se propone variar la concentración de Mg en los foto-ánodos, el tipo de colorante, el grosor de espaciadores entre electrodos y la temperatura de recocido de los óxidos metálicos en tres niveles mediante un diseño de experimentos ortogonal L9 de Taguchi. El esquema propuesto de las celdas Grätzel se muestra en la Figura 8.

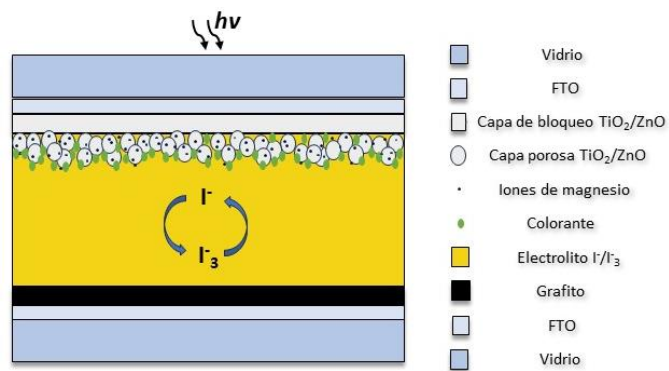


Figura 8. Estructura propuesta para el diseño de celdas Grätzel de TiO_2 y ZnO .

1.4.1 Objetivos

Objetivo General

Diseñar, fabricar y analizar el funcionamiento y desempeño de celdas Grätzel utilizando TiO_2 y ZnO con Mg como foto-ánodos y sensibilizados con clorofila.

Objetivos específicos

- Procesar y caracterizar semiconductores de TiO_2 y ZnO impurificados y tratados superficialmente con Mg para establecer las condiciones óptimas de síntesis y depósito con el fin de modular las propiedades.
- Diseñar y fabricar celdas Grätzel utilizando los materiales obtenidos con las mejores propiedades.
- Analizar el efecto de la incorporación de Mg en los materiales propuestos y su efecto con el colorante, así como;
- Generar conocimiento asociado al establecimiento de los mecanismos de funcionamiento y desempeño de las celdas Grätzel.

1.4.2 Justificación

La incorporación de Mg en las películas de TiO_2 y ZnO y usando clorofila como colorante es una potencial promesa en las CG. Debido a que la clorofila contiene naturalmente Mg en su estructura molecular, esto hará posible aumentar la afinidad en la interfase colorante-semiconductor. En la Figura 9 se muestra la estructura molecular de la clorofila.



Figura 9. Estructura molecular de la clorofila.¹¹

También, es posible modular las propiedades eléctricas y electrónicas de las películas de TiO_2 y ZnO mediante la incorporación de Mg.

Aunque, son escasos los estudios reportados en la literatura sobre la implementación de óxidos metálicos impurificados con Mg y sensibilizados con clorofila y estudios sobre mecanismos de transporte, se espera contribuir al conocimiento en celdas Grätzel con publicaciones a nivel internacional.

Por lo tanto, se realizarán las investigaciones y desarrollos necesarios para obtener los resultados y estudiar sobre los mecanismos de transporte de carga.

1.4.3 Hipótesis

Incrementar la afinidad química y electrónica en la interfaz entre el colorante y el semiconductor en el foto-ánodo mejora la eficiencia de las celdas Grätzel. Esto se puede lograr incorporando magnesio (Mg) en los foto-ánodos de ZnO y TiO₂ sensibilizados con clorofila. Para ello se propone llevar a cabo un estudio sistemático y detallado en el diseño y obtención de los foto-ánodos con óxidos metálicos (ZnO y TiO₂) impurificados con Mg, así como la fabricación y optimización de celdas Grätzel. La afinidad entre TiO₂ y ZnO impurificado con Mg y la estructura molecular de la clorofila facilitará el transporte de cargas entre las capas del foto-ánodo de las celdas. Por otro lado, las características energéticas de los semiconductores TiO₂ y ZnO pueden ser moduladas mediante la incorporación de impurezas de Mg, ya sea durante la síntesis o mediante la incorporación superficial.

Con base a lo antes mencionado, se establece para este trabajo de tesis, la siguiente hipótesis:

La incorporación de magnesio en los óxidos de ZnO y de TiO₂ en la fabricación de foto-ánodos debe tener un efecto significativo en el funcionamiento, el desempeño y la eficiencia de las celdas Grätzel sensibilizadas con clorofila.

1.4.4 Problemas por resolver

Actualmente existen diversos métodos de síntesis para obtener los óxidos semiconductores nanoestructurados como el TiO₂ y el ZnO, entre ellos: síntesis hidrotérmica,^{12,13} solvotérmica,¹⁴⁻¹⁶ sol-gel,^{15,17,18} depósito por vapor químico con metal/orgánicos (MOCVD),¹⁹ depósito por capas atómicas (ALD)^{20,21} y su variante mejorada con plasma (PEALD),²² entre otros^{23,24}.

Para la síntesis de los óxidos por los métodos antes mencionados, se requiere equipo sofisticado y post-tratamientos térmicos en el rango de 300°C a 1200°C para obtener los materiales en su forma cristalina. Dicho tratamiento térmico eleva el costo de producción de los dispositivos electrónicos y limita su uso en sustratos no-flexibles. Además, hay pocos trabajos respecto a óxidos obtenidos a bajas temperaturas y/o a temperatura ambiente y muy poco sobre afinidad entre las películas impurificadas y el colorante en las CG. En el presente trabajo de tesis, se desarrollaron métodos de síntesis sencillos y de bajo costo para obtener los óxidos impurificados y tratados superficialmente con Mg, a baja temperatura (90 °C) y de proceso rápido (2 h). También, se analizó específicamente el efecto de los foto-ánodos impurificados con Mg con los colorantes en las CG.

1.5 Organización de la tesis

A continuación, se presenta una descripción breve del contenido de los capítulos de este trabajo.

En el capítulo II, se abordan temas directamente relacionados con las celdas Grätzel, incluyendo sus antecedentes, funcionamiento y marco teórico. Además, se estudia y reporta el estado del arte de las celdas Grätzel utilizando los materiales propuestos.

El capítulo III detalla cada uno de los experimentos realizados para la síntesis de las películas y polvos de TiO₂ y ZnO, con y sin Mg. También se describe la

síntesis de colorantes y electrolitos, así como la fabricación de contraelectrodos de grafito y celdas Grätzel.

En el capítulo IV, se presentan y discuten los resultados obtenidos de las diferentes configuraciones de foto-ánodos y celdas Grätzel, así como la optimización de estas celdas mediante el diseño de experimentos ortogonal L9 de Taguchi.

Finalmente, en el capítulo V, se plantean las conclusiones y trabajos futuros. También se incluyen las publicaciones científicas derivadas de este trabajo y las referencias bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 2

CELDAS GRÄTZEL

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (dye-sensitized solar cells, en inglés) o celdas Grätzel (CG) han alcanzado un gran interés debido a sus ventajas, como: bajo costo, relativa facilidad de fabricación, bajo o nulo impacto ambiental y gran desempeño en luz difusa (interiores).²⁵⁻²⁷ Fue con el trabajo del profesor Michael Grätzel y B. O'Regan publicado en 1991 que las celdas Grätzel ganaron mayor interés, obteniendo eficiencias de conversión de 7.1 % bajo condiciones estándar y de 12 % con luz difusa.²⁷ Sin embargo, los estudios sobre sensibilización de semiconductores datan del siglo XIX. Así mismo, Moser publicó en 1887, basado en el descubrimiento de Becquerel, el primer efecto fotovoltaico sensibilizando películas semiconductoras de haluro de plata con eritrosina.²⁸ Este trabajo fue precursor para el desarrollo de fotografías a color. Los estudios sobre sensibilización de semiconductores se retomaron 78 años después, en 1965 con el trabajo de Namba y Hishiki, donde se reconoce que se pueden utilizar los mismos colorantes para procesos de fotografía como en celdas fotoelectroquímicas.²⁹ Seguido, con el trabajo de Gerischer y Tributsch en 1968, se estableció que el mecanismo de operación foto-inducido es por inyección de cargas fotogeneradas desde las moléculas de colorante a la banda de conducción de un semiconductor tipo-n (ZnO).³⁰ Después, se descubrió que el colorante funciona con mejor eficiencia al ser químicamente adsorbido a la superficie del material semiconductor.³¹⁻³³ Es decir, sólo aquellas moléculas que forman una monocapa en la superficie del semiconductor participan en los procesos fotovoltaicos de las celdas Grätzel ya que un mayor grosor en la capa de colorante aumenta la probabilidad de recombinación de las cargas fotogeneradas. Por otra parte, el uso de nanopartículas aumenta el área superficial/interfacial de los foto-ánodos donde mayor densidad de moléculas de colorante pueden ser adsorbidas en la superficie de las nanoestructuras, contrario a películas lisas-homogéneas.

Este concepto fue introducido por Dung y M. Grätzel en 1984.³⁴ Seguido, en 1985 Desilvestro y M. Grätzel utilizaron este concepto para aplicaciones en foto-ánodos para celdas solares.³⁵ Cabe mencionar que en las publicaciones antes citadas, después de Moser, ya se utilizaba TiO₂ y ZnO como materiales semiconductores para estudios de sensibilización con colorantes los cuales fueron pioneros en la aplicación y estudios de las CG. Finalmente, M. Grätzel y O'Regan en 1991 utilizaron TiO₂ coloidal obteniendo las eficiencias récord antes mencionadas; reafirmando, con este trabajo, que el uso de electrodos de TiO₂ nanoestructurado aumenta el área superficial activa y la eficiencia en las CG. A partir de este trabajo, nanoestructuras de TiO₂, colorantes a base de rutenio (II) mejorados con grupos carboxilos y el par redox yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-) como electrolito fueron los materiales que han marcado la pauta para el desarrollo de CG eficientes. Desde entonces, estos dispositivos han evolucionado continuamente obteniendo, hoy en día, eficiencias certificadas de hasta 13 % y de 14 %.³⁶ Y hasta eficiencias arriba del 30 % con luz difusa.^{25,26,37} Por otro lado, las investigaciones se han enfocado en aplicar diferentes materiales nanoestructurados en los foto-ánodos como SnO₂, Nb₂O₅, ZnO, TiO₂, entre otros, aprovechando las propiedades de los distintos óxidos metálicos con el fin de mejorar la eficiencia de las CG.³⁸⁻⁴¹ También, se están aprovechando las propiedades estructurales, optoelectrónicas y morfológicas de los óxidos metálicos dopándolos con una amplia variedad de metales.⁴² Además, es posible sensibilizar los foto-ánodos con colorantes orgánicos, provenientes de frutas, plantas, hojas y/o raíces, ya que son relativamente fáciles de sintetizar y contribuyen a un menor impacto al medio ambiente.⁴³⁻⁴⁵ De manera que las CG siguen en continua investigación para implementar diferentes y nuevos materiales, técnicas de procesamiento y diseño de las mismas.⁴⁶⁻⁵⁰ El desempeño de las CG depende de las propiedades morfológicas, estructurales y electrónicas de los óxidos metálicos empleados como foto-ánodos. Por lo tanto, también depende del método de

síntesis de las películas, así como el tipo de impurezas incorporadas.³⁸⁻⁴² Dentro del interés científico, se encuentra el desarrollo de foto-ánodos dopados con algún metal (Mg, Sn, Zn, etc.)⁴² y sensibilizados con colorantes naturales los cuales se encuentran en etapa de desarrollo. Aunque, existen pocos estudios reportando la afinidad de los óxidos metálicos con las impurezas incorporadas y con la estructura molecular de la clorofila, en este trabajo esperamos encontrar la afinidad entre la clorofila y el dopante.

2.1 Funcionamiento de celdas Grätzel

En particular, las CG se componen de diferentes capas (hetero uniones) y materiales que operan de distinta manera (generación y transporte de cargas electrónico orgánico-inorgánico/iónico). Cada capa aporta una función específica para la celda. Por esta razón, es esencial entender la física del funcionamiento de las CG.^{45,51-53}

Figura 10a, vista de arriba hacia abajo:

1. Un vidrio recubierto de un óxido conductor transparente (TCO)
2. Una capa de bloqueo de huecos (HBL)
3. Una capa de óxido metálico nanoestructurado
4. Colorante
5. Electrolito
6. Contraelectrodo

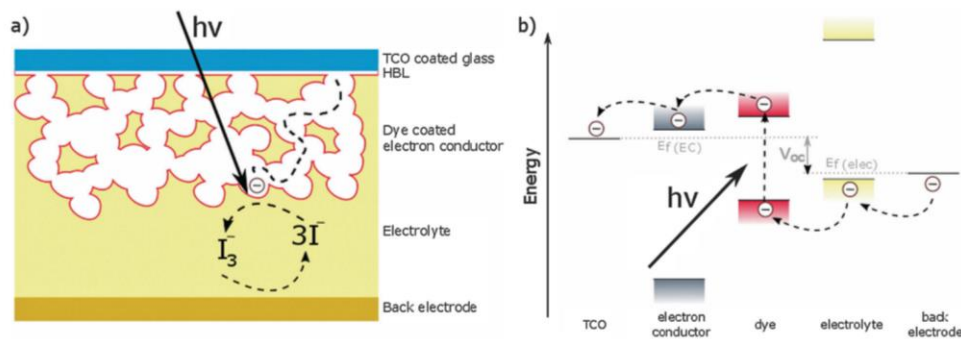


Figura 10. (a) estructura y (b) transporte de cargas en una CG.⁴²

El óxido conductor transparente (TCO) permite el paso de la luz hasta el colorante y este funciona como colector de cargas fotogeneradas. La capa de bloqueo (HBL), capa de alta densidad, evita el contacto del electrolito con el TCO, disminuyendo la tasa de recombinación de cargas y la posibilidad de un corto circuito en la CG. La capa porosa de óxido metálico es una capa nanoestructurada que ayuda a aumentar el área superficial de contacto, la cual es la encargada de enlazar con las moléculas del colorante y de transportar las cargas hacia el TCO. Esta capa porosa debe ser sinterizada entre 350-450 °C, para mejorar el contacto electrónico entre las nanoestructuras y su conductividad, antes de la sensibilización con el colorante. El colorante absorbe los fotones generando pares electrón-hueco e inyecta las cargas fotogeneradas hacia la banda de conducción (BC) del óxido metálico. El electrolito tiene la función de transportar las cargas desde el contraelectrodo hacia el colorante y reducir las moléculas oxidadas del colorante. Finalmente, el contraelectrodo se encarga de la actividad catalítica; colecta electrones del circuito externo y reduce el triyoduro (I_3^-) a yoduro (I^-) en el electrolito. Cabe mencionar que el foto-ánodo está conformado por las siguientes capas: TCO, HBL, capa porosa y colorante. Además, la separación entre el foto-ánodo y el contraelectrodo está definida por el grosor de un espaciador en la fabricación de la CG, que a su vez define el grosor de la capa de electrolito líquido y el área activa de la celda.

Cuando un fotón incide sobre la celda solar (ver Figura 10), la molécula del colorante excita a un electrón desde el nivel HOMO (Highest Occupied molecular orbital) hacia el nivel LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Después, el electrón es inyectado hacia la banda de conducción de la capa porosa del óxido metálico para ser transportado, a través de la red semiconductor, hacia la interfase con el TCO para ser colectado. Entonces, los electrones colectados son utilizados en un circuito externo. Debido al proceso de inyección de electrones, el colorante queda oxidado y, para ser regenerado, los iones de yoduro en el electrolito transfieren un electrón al

colorante para que vuelva a su estado basal. Estos procesos de transferencia de carga permiten al colorante estar disponible para un nuevo evento de excitación-inyección. Finalmente, el ion resultante de la regeneración del colorante es el triyoduro el cual debe transportarse por difusión, a través del electrolito, a la interfase electrolito/contraelectrodo donde será regenerado nuevamente a yoduro, completando así el ciclo de transporte de cargas en las CG.

2.2 Marco teórico

La generación, separación y transporte de cargas en las CG son los mecanismos electrónicos principales que las distingue de las celdas de silicio (Si) y de unión p-n en general, ya que ocurren en distintas capas de la celda; desde la foto-generación de pares electrón-hueco en el colorante, la inyección y transporte de electrones en los óxidos metálicos, hasta el transporte iónico de cargas y regeneración del colorante a través del electrolito, juegan un papel crítico en el funcionamiento de CG. Es decir, una vez fotogenerados el par electrón-hueco, los procesos de inyección de electrones (separación de cargas) y regeneración del colorante se producen por la diferencia de potencial (sobrepotencial) electrónico en la interfaz TiO_2 /colorante/electrolito (Figura 11) y no en los gradientes de potencial macroscópicos electrostáticos que se producen en una celda de unión p-n (Figuras 6 y 7). Por otro lado, el transporte de cargas se lleva a cabo por difusión en donde existe un gradiente de concentración de carga en la interfaz TiO_2 /colorante/electrolito que al buscar el equilibrio las cargas se difunden hacia áreas con menor concentración, como a la interfaz TiO_2 /TCO y electrolito/colorante, donde serán colectadas. Esto sucede debido a la naturaleza nanoestructurada del foto-ánodo donde no se puede formar una región de agotamiento como en el caso de materiales a nivel microescala. Como consecuencia, no existe un campo eléctrico local que ayude a la separación de cargas fotogeneradas. De otra manera, el voltaje máximo generado por iluminación corresponde a la diferencia entre el cuasi

nivel de Fermi en el óxido semiconductor y el potencial redox del electrolito. En equilibrio térmico, el nivel de Fermi en el óxido y el potencial redox del electrolito están emparejados. Bajo iluminación, las cargas fotogeneradas en el colorante son inyectadas al óxido semiconductor, incrementando la concentración de cargas en el óxido, lo cual incrementa el nivel de Fermi cambiando su potencial. Este incremento en el nivel de Fermi hacia la BC del óxido da origen del foto-voltaje en las CG.^{51,54}

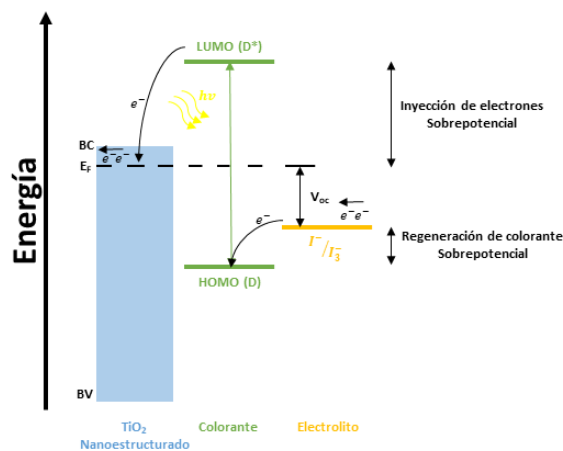


Figura 11. Diagrama de bandas de energía mostrando la generación, la separación y el transporte de cargas en CG.

Por lo tanto, es importante comprender cómo funciona cada capa y cómo se genera el transporte de carga durante el funcionamiento de una CG. En los siguientes subtemas abordaremos más detalles de estos procesos.

2.2.1 Generación, separación y transporte de cargas en celdas

2.2.1.1 Semiconductores orgánicos

En un arreglo cristalino de semiconductores inorgánicos, como el silicio (Si), el germanio (Ge) y el arseniuro de galio (GaAs), entre otros, se da lugar un acoplamiento entre los átomos para pasar a la deslocalización de los estados electrónicos y a la formación de bandas permitidas de conducción y de valencia. Los electrones libres son generados en la banda de conducción por

foto-excitación y/o activación térmica dejando un hueco en la banda de valencia. Como se observó con anterioridad, el transporte de cargas en celdas solares de estos materiales ocurre por difusión y deriva debido a un gradiente de concentración y a la formación de un campo eléctrico macroscópico en la unión p-n, respectivamente, y ha sido fuertemente desarrollado y descrito en la teoría de estado sólido.^{55,56}

Por otro lado, los semiconductores orgánicos se basan en átomos de carbono (C) e hidrógeno (H); y algunos heteroátomos como sulfuros, oxígenos (O) y nitrógenos (N). El término *semiconductores orgánicos* aplica para algunos materiales orgánicos que tienen propiedades asociadas a semiconductores inorgánicos, como son: absorción y emisión de luz en el espectro visible y fotoconductividad suficiente para encontrar aplicaciones en dispositivos electrónicos como OLED's (diodos emisores de luz orgánicos),⁵⁷ OFET's (Transistores de efecto de campo orgánicos)⁵⁸ y OCS's (celdas solares orgánicas).⁵⁹ La teoría de orbitales moleculares es, hasta cierto punto, comparable con la teoría de orbitales atómicos, ya que en ambos sistemas se forman niveles de energía al enlazarse con las moléculas y los átomos vecinos, respectivamente. La hibridación de orbitales moleculares es el mecanismo de reorganización de los orbitales atómicos debido a la excitación electrónica y da lugar a estados permitidos en la molécula. La formación de estos nuevos orbitales se conoce como orbitales híbridos. Para una breve explicación de lo anterior, se puede tomar en cuenta la configuración electrónica del carbono (C) en su estado basal: $1s^2 2s^2 2p^2$ en donde los electrones de los orbitales 1s y 2s están emparejados (spin contrario) y los orbitales 2p, es decir, los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ tienen un solo electrón y el orbital $2p_z$ está vacío, como se muestra en la Figura 12a.

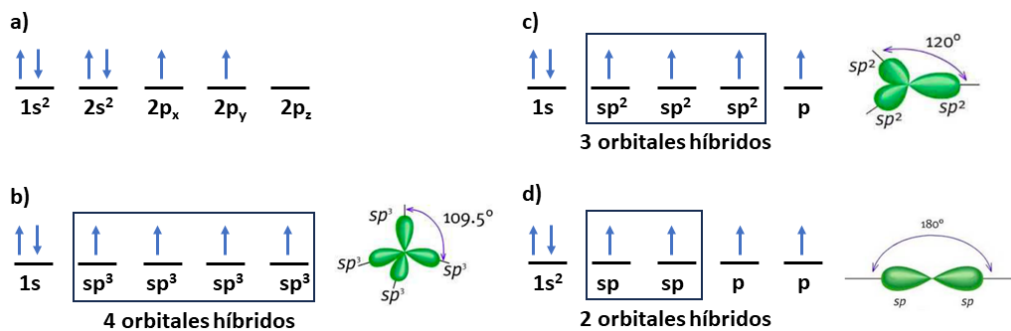


Figura 12. a) Configuración electrónica del carbono, C. Configuración electrónica del C excitado y forma geométrica de los tipos de hibridación: b) hibridación sp^3 , c) sp^2 y d) sp .

Cuando el átomo de C es excitado, un electrón pasa del nivel energético $2s$ al $2p_z$ y, así, el orbital $2s$ queda disponible y puede reorganizar su orbital con algunos o todos los orbitales $2p$ para formar distintas configuraciones. De esta manera, el C puede tomar 3 tipos de configuraciones: sp^3 , sp^2 y sp (ver Figura 12b, c y d). Cabe mencionar que los enlaces covalentes híbridos se conocen como enlaces sigma (σ) y debido a un fuerte acoplamiento, los electrones están localizados alrededor del núcleo sin participar en el transporte de carga. De otra manera, los enlaces moleculares, resultado del traslape de orbitales p_z sin enlazar, se conocen como enlaces pi (π) y su conjugado (π^*). Específicamente, la hibridación tipo sp^2 forma una densidad de electrones localizada entre los átomos del C. Si en este tipo de hibridación se enlazan dos átomos de C y cuatro átomos de H, como en la molécula de etileno (C_2H_4), se forma un enlace doble entre los átomos de C, compuesto por enlaces σ y π (ver Figura 13). Estos últimos enlaces se conocen como Highest occupied molecular orbital (HOMO, π) y Lowest un-occupied molecular orbital (LUMO, π^*), respectivamente. Este tipo de materiales (sp^2) son de interés en el funcionamiento de dispositivos electrónicos ya que la banda prohibida ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$, E_g) de estos materiales está en el rango de 1 a 4 eV, abarcando gran parte del espectro electromagnético desde el infrarrojo al ultravioleta.^{60,61}

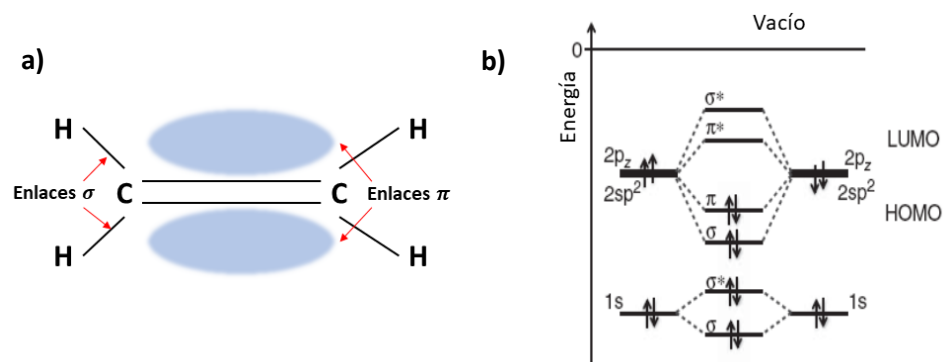


Figura 13. a) Representación esquemática de enlaces electrónicos entre átomos de C y b) diagrama de niveles de energía que muestran la formación de enlaces σ y π en la molécula de etileno (C_2H_4).

En CG comúnmente se necesitan colorantes orgánicos que absorban fotones principalmente en el rango visible e incluso en el infrarrojo del espectro solar. Sin embargo, la absorción de luz en un material orgánico no genera una carga libre directamente, sino que se forma un estado excitado estable, conocido como excitón, que no se disocia térmicamente (a temperatura ambiente). Por lo tanto, para generar una carga libre en un material orgánico, C. Tang en 1986,⁶² diseñó una estructura de celda solar de unión donador-aceptor (*D-A junction*) formada en la interfase entre dos materiales con electronegatividad diferente. La diferencia en afinidad electrónica entre los dos materiales crea una fuerza motriz (*driving force*), o campo eléctrico, que promueve la disociación del excitón, creando cargas libres. La Figura 14 muestra un diagrama de bandas de energía de una celda solar orgánica en función de una unión D-A.

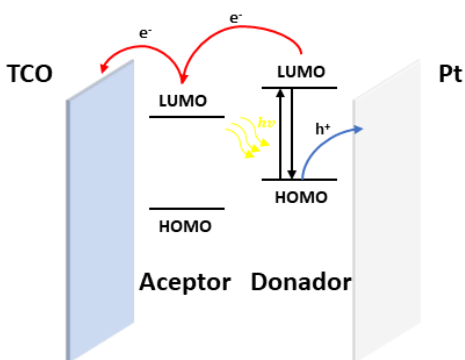


Figura 14. Diagrama de bandas de energía de una celda solar orgánica con unión D-A.

Así es como, en las CG, el colorante funge como donador y el semiconductor inorgánico como aceptor. A la unión de estos materiales se crea un campo eléctrico en la interfase semiconductor/colorante que promueve la disociación del excitón fotogenerado en el colorante y reduce la tasa de recombinación. Normalmente, se utiliza un colorante que su LUMO sea ligeramente más positivo, con respecto al nivel de vacío, que la banda de conducción del óxido semiconductor. La diferencia de energía entre E_{LUMO} - E_{BC} induce un campo eléctrico local que disocia al excitón, inyectando la carga desde el nivel energético LUMO del colorante al nivel de la banda de conducción (BC) del óxido metálico semiconductor (Figuras 11 y 14). No obstante, nuevos estudios deben enfocarse en reducir esta diferencia de energía para disminuir la pérdida de potencial sin comprometer la tasa de inyección de electrones y de regeneración de colorante, y así fabricar CG más eficientes.^{6,9}

2.2.1.2 Semiconductores inorgánicos (TiO₂ y ZnO nanoestructurado)

En las CG, los foto-ánodos de óxidos metálicos semiconductores son películas de materiales nanoestructurados que presentan una larga extensión de límites de grano, lo que equivaldría a tener grandes cantidades de estados localizados superficiales dentro del ancho de banda prohibida. Una vez que el colorante absorbe fotones e inyecta electrones a la BC del semiconductor toma lugar el transporte de carga. Al existir un incremento de portadores en el óxido

semiconductor el nivel de Fermi se desplaza hacia el límite de la banda de conducción haciendo a la película conductora. En el TiO_2 el transporte de carga es usualmente descrito por el proceso de “*trapping-detraping*”.⁶³ Este modelo incluye dos clases de estados electrónicos: el transporte en los estados extendidos en la banda de conducción y en los estados localizados dentro de la banda prohibida. En este último estado, las cargas no participan en el desplazamiento espacial, sino que son retenidas en un estado localizado por un tiempo específico hasta ser reactivadas a la banda de conducción o recombinarse con especies oxidadas, como se muestra en la Figura 15. Cabe mencionar que, a la aplicación de un campo eléctrico, la altura de la barrera de las trampas se reduce, lo que causa una mayor tasa de transporte de cargas hacia la banda de conducción y, por lo tanto, hay un incremento en la densidad de corriente.⁶⁴ Además, como se mencionó anteriormente, las nanoestructuras en los foto-ánodos resultan ser muy pequeñas para soportar un doblamiento de bandas debido a la carga superficial y, en consecuencia, las bandas enteras aumentan su potencial. Finalmente, las cargas en la banda de conducción y cercanas a la interfaz TCO/semiconductor son colectadas para usarse en algún circuito externo.

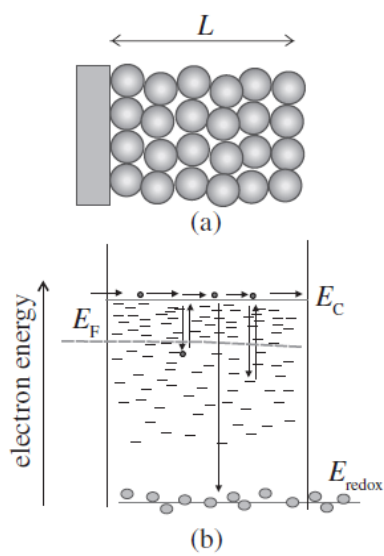


Figura 15. (a) Capa mesoporosa de TiO_2 sobre un substrato y (b) transporte electrónico en la capa de TiO_2 inmersa en un electrolito.⁶³

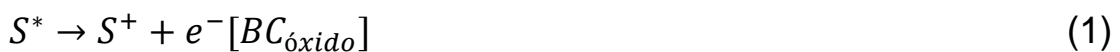
El transporte de cargas en el ZnO no ha sido claramente descrito como ha sido para el TiO_2 , pero al tratarse de óxido metálico y nanoestructuras podemos esperar el mismo comportamiento al tener estados localizados dentro del ancho de banda prohibida. No obstante, el transporte de carga en el ZnO debe seguir siendo ampliamente estudiado.^{41,65-68,141}

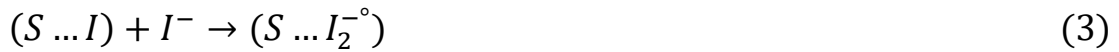
Los materiales semiconductores convencionales como Si, GaAs, CdS y InP sufren corrosión al contacto con el electrolito y reduce el tiempo de vida de CG. Es por esto, que el TiO_2 y el ZnO son los óxidos semiconductores electos para CG eficientes. Las variaciones en las propiedades de los óxidos como la morfología (micro y nanoestructuras), el dopaje, el tamaño de partícula y la fase cristalina pueden mejorar el desempeño de CG optimizando el enlace superficial con el colorante, el tipo de trampas inducidas (superficiales y/o profundas), el área superficial y el transporte de cargas en los foto-ánodos. El TiO_2 cuenta con un band gap aproximado de 3.2 eV en su fase cristalina anatasa, lo cual lo hace inactivo en la región del espectro visible, cuenta con una mejor estabilidad química y mayor área superficial. Además, se ha

reportado que es el óxido semiconductor con mejor desempeño en este tipo de celdas debido a su band gap indirecto que reduce la probabilidad de recombinación de las cargas y a que el proceso de inyección de cargas es más rápido comparado con otros óxidos. Por otro lado, el ZnO es preferible en su fase cristalina wurtzita ya que cuenta con una alta movilidad de electrones ($\sim 100 \text{ cm}^2/V_S$), comparado con el TiO₂ ($\sim 0.1 - 1 \text{ cm}^2/V_S$), y una adecuada posición electrónica de la BC para la inyección de cargas con una energía de band gap de 3.3 eV. Asimismo, el ZnO es capaz de adoptar una amplia gama de nanoestructuras con diferente morfología que mejoran el área superficial, el enlace con el colorante y la propiedad de dispersión de luz, aumentando la probabilidad de absorción de luz en el colorante y el transporte de electrones hacia el TCO. Este efecto en el ZnO depende del método de síntesis y las condiciones de procesamiento, así como del tipo de impurezas añadidas a la red cristalina y/o en la superficie. Sin embargo, el ZnO es más básico que el TiO₂ por lo cual es menos estable con colorantes ácidos formando iones Zn²⁺ en la superficie que representan una barrera en el transporte de electrones.

2.2.1.3 Electrolitos (Par redox I^-/I_3^-)

Los electrolitos en las CG no solo son responsables de regenerar al colorante enlazado a la superficie del semiconductor, sino también del transporte de carga entre el foto-ánodo y el contraelectrodo. El yoduro y triyoduro como especies redox, son ampliamente usados para el desarrollo de CG. En este tipo de materiales el transporte de cargas es iónico. La reacción de conversión de yoduro a triyoduro, durante la regeneración del colorante, es complicada debido a la transferencia de dos electrones en el proceso. Las siguientes ecuaciones muestran el mecanismo de transporte de carga iónico en el electrolito I^-/I_3^- :





Inicialmente, el electrón que cedió el colorante (S) es inyectado a la banda de conducción del óxido metálico (1). La transferencia del electrón inicia en el yoduro y pasa al colorante, dando lugar a la formación de un complejo intermedio (2). Seguido, se requiere la adición de otro yoduro para formar otro complejo intermedio con un radical ($I_2^{\cdot-}$) (3). Después, el complejo intermedio se disocia en colorante regenerado y en radical diyoduro ($I_2^{\cdot-}$) (4). Finalmente, el radical diyoduro es capaz de convertirse en yoduro y triyoduro (I^-/I_3^-) (5), completándose el proceso de reducción/oxidación (redox).^{44,48}

2.3 Estado del arte

Han sido muchos los esfuerzos por mejorar el rendimiento y la eficiencia de las CG, modificando la estructura y las propiedades de las distintas capas que la componen. En este sentido, existen trabajos de investigación enfocados a emplear diversos materiales como catalizador en el contraelectrodo como platino (Pt),^{31,69} polímeros conductores (PEDOT),^{37,70} seleniuro de cobalto y óxido ($CoSe_2/CoSeO_3$),⁷¹ entre otros, tratando de disminuir la resistencia de transferencia de carga hacía el electrolito, otros a incrementar el área superficial y mejorar la estabilidad química. Sin embargo, otros autores se han dedicado a utilizar materiales más económicos a base de carbón (C) con gran área superficial, porosidad y actividad catalítica.^{10,72-74} Otros grupos de investigación se han concentrado a estudiar electrolitos líquidos con pares redox distintos al I^-/I_3^- como el cobalto (Co) y el cobre (Cu) con el objetivo de mejorar la regeneración del colorante con distintos niveles energéticos del potencial redox del electrolito, la estabilidad de la CG y reducir la resistencia de transporte de cargas (R_{CT}).^{10,47,48,72,73,75,76} Además, en otros estudios se han

aplicado materiales sólidos como electrolitos para mejorar la estabilidad de las celdas.⁷⁷

Por otro lado, una de las capas más importantes son los foto-ánodos en donde también han realizado grandes esfuerzos por mejorar la eficiencia de las celdas Grätzel. Por consiguiente, se han sensibilizado los óxidos semiconductores con una gran variedad de colorantes sintéticos y orgánicos, así como el uso de foto-ánodos co-sensibilizados con dos o más colorantes que aprovechan un mayor rango de absorción en el espectro electromagnético.^{25,33,35,39,49,75} No obstante, el desarrollo y uso de colorantes orgánicos es de mayor interés debido al bajo costo, casi nulo impacto ambiental y a que se han obtenido eficiencias competentes (12.88 - 13.6 %).^{40,43-45,78-82} De otro modo, el dopaje es una de las técnicas más recurrentes que promueve modificaciones en las propiedades de los óxidos semiconductores impactando directamente en la eficiencia de las CG. Por mencionar algunas modificaciones del dopaje de semiconductores:

- Promueve variaciones en el tamaño de partícula, cristalita y porosidad de películas.
- Propicia el crecimiento de una sola fase cristalina o una mezcla de fases.
- Favorece la formación de defectos (trampas) superficiales y/o profundos en la red cristalina y, en otros casos, disminuye la densidad de defectos.
- Induce cambios en la morfología de las partículas, así como
- Modifica las propiedades optoelectrónicas de los óxidos semiconductores.

Es por lo anterior que existen varios trabajos que dopan materiales óxidos semiconductores para aplicaciones en CG, desde metales y no-metales.^{38,42,46,65,83-86} Sin embargo, en este trabajo de tesis se usará la clorofila como colorante natural y el magnesio (Mg) para dopar e impurificar superficialmente los foto-ánodos de TiO₂ y ZnO para fabricar CG y estudiar la afinidad entre la clorofila y los foto-ánodos dopados/impurificados con Mg.

2.3.1 Celdas Grätzel basadas en TiO₂ con Mg

En general, el Mg puede ser introducido en la red cristalina del TiO₂ por diversos métodos de síntesis y se han utilizado varios colorantes (orgánicos y sintéticos) en CG encontrando múltiples ventajas. De esta manera, Zhang C. et al.,⁸⁷ encontraron que los foto-ánodos de TiO₂ dopados con Mg y sensibilizados con colorante a base de rutenio (N719) aumentaron el V_{oc} de las CG con respecto a las celdas sin Mg debido a un incremento en el band gap, sin embargo, la J_{sc} se redujo por baja eficiencia de inyección de electrones a la banda de conducción del TiO₂. Kenji K. et al.,⁸⁸ por otra parte, también observaron un incremento en el V_{oc} dopando TiO₂ con Mg, sensibilizado con cumarina y utilizando diferentes electrolitos (0.67 V con I⁻/I₃⁻ y 1.13 V con Br⁻/Br₃⁻). Además, el V_{oc} aumentó más (1.21 V con Br⁻/Br₃⁻) cuando modificaron la superficie del TiO₂ dopado con Mg con óxido de magnesio (MgO). Más recientemente, Sriharan N. et al.,⁸⁹ analizaron que la eficiencia de CG aumentó con Mg en el foto-ánodo sensibilizado con colorante N719 debido a un incremento en el V_{oc} y en la J_{sc} también reportaron un aumento de conductividad en foto-ánodos con Mg. Dahlan D. et al.,⁹⁰ lograron un incremento del 58 % en eficiencia en CG con Mg, respecto a CG sin dopar. Determinaron que se debió a un incremento en la transferencia y transporte de carga, mejorando el V_{oc} , el FF y una reducción en las corrientes de fuga. Los foto-ánodos fueron sensibilizados con colorante N719. Finalmente, Rahmalia W. et al.,⁹¹ también mejoraron el rendimiento de CG con Mg disminuyendo el tamaño de cristalita y el band gap del TiO₂. En este caso usaron extracto de semillas de achiote (*bixin*) como colorante.

Por otro lado, pocos son los trabajos donde se depositen iones de magnesio en la superficie del TiO₂. En cuanto a este tipo de impurificación, Kyung S. et al.,⁹² modificaron superficialmente los foto-ánodos de TiO₂ con Mg por el método de inmersión (*dip coating*) en soluciones de MgCO₃, Mg(CH₃COO)₂ y TiCl₄, sensibilizados con colorante N719, encontrando un aumento en el V_{oc} , la J_{sc} y la η (8.48 %) comparado con los foto-ánodos sin modificar (7.27 %).

Por diversos métodos de caracterización, concluyeron que el aumento en la J_{sc} es debido a un incremento en la adsorción superficial del colorante al TiO_2 y el V_{oc} incrementa por la formación de un dipolo en la superficie causando un cambio de la BC del TiO_2 a un potencial más negativo. Por su parte, Peng T. et al.,⁹³ modificaron superficialmente los foto-ánodos con soluciones de $Mg(NO_3)_2$ y sensibilizados con N719 encontrando que las soluciones de Mg en los foto-ánodos funcionan como barrera para los procesos de recombinación superficial con un aumento en el V_{oc} y la η de un 39 % con respecto al foto-ánodo sin Mg. Pese a todo, también comprobaron un retardo en la inyección y transporte de carga debido al exceso de iones de Mg en el TiO_2 . Más recientemente, Huamán A. y Quintana M.⁹⁴ modificaron foto-ánodos de TiO_2 con una mezcla de solución de MgO y $MgCl_2$ sensibilizados con N719, donde identificaron un incremento en la η y la eficiencia de conversión de fotón a corriente incidente (IPCE) debido a la adición de niveles energéticos bajo la BC del TiO_2 por el Mg. También notaron un aumento en la J_{sc} pero una reducción del tiempo de vida del electrón de 15.95 a 6.82 ms.

Aún con todo lo anterior, hasta donde sabemos, no se ha publicado algún estudio que analice la relación entre el Mg como dopante o en forma de iones en la superficie del TiO_2 , con la estructura molecular de la clorofila.

2.3.2 Celdas Grätzel basadas en ZnO con Mg

De la misma manera, Raj C. et al.,⁹⁵ emplearon nanopartículas de ZnO dopadas con Mg embebidas en foto-ánodos con nanorods de ZnO mejorando la J_{sc} , el V_{oc} , el FF y la η (2.91 %) con respecto a los foto-ánodos con solo los nanorods (0.22 %) y las nanopartículas (1.04 %). En este trabajo se encontró que los foto-ánodos de ZnO con Mg redujeron la recombinación interfacial con el electrolito y mejoraron la adsorción del colorante N719. Un año después, Raj C. et al.,⁹⁶ reportaron eficiencias (η) del 4.11 % dopando ZnO con Mg para los foto-ánodos usando el mismo colorante, pero empleando un método de síntesis distinto. Por otra parte, Guo X. et al.,⁷⁷ fabricaron CG con foto-ánodos

de ZnO dopados con Mg y sensibilizados con N719, mejorando la η (4.19 %) con respecto a una η de 1.72 % sin dopar. Establecieron que esto se debe a un incremento en el área superficial al disminuir el tamaño promedio de las partículas de ZnO dopadas con Mg y al incremento del band gap mejorando el V_{oc} . Además, reportaron que el dopaje con Mg mejora el transporte de cargas disminuyendo los procesos de recombinación en los foto-ánodos de ZnO. En dos estudios más recientes, Ringleb A. et al.,^{97,98} diseñaron estructuras tipo core-shell de ZnO dopadas con Mg y sensibilizadas con colorante de indolina (DN216) encontrando mejoras en el V_{oc} y el transporte de cargas de manera similar que en los trabajos antes citados.

En el caso de celdas basadas en foto-ánodos de ZnO, no se han encontrado trabajos donde se modifique la superficie con iones de Mg. Por otro lado, en las investigaciones anteriores no se usa el colorante de clorofila para CG dopadas con Mg, por lo que en este tipo de celdas tampoco existe el análisis de la relación del Mg (dopado o en la superficie) con la estructura molecular de la clorofila.

2.3.3 Clorofila como colorante en celdas Grätzel

La clorofila es el pigmento más comúnmente encontrado en todo tipo de hojas color verde. En su forma natural, la estructura molecular de la clorofila contiene un átomo de Mg (ver Figura 9). Tributsch H. y Calvin M.⁹⁹ en 1970 publicaron el primer trabajo de sensibilización de un cristal semiconductor de ZnO con clorofila, demostrando el fenómeno de separación de cargas por inyección desde el nivel LUMO de la clorofila hacia la banda de conducción del ZnO. Obtuvieron una eficiencia cuántica de 0.125 % con una densidad de corriente de $5 \mu A/cm^2$ bajo iluminación monocromática. Por otra parte, Kamat V. et al.¹⁰⁰ usaron clorofilina, un derivado sintético de la clorofila, para sensibilizar TiO_2 coloidal comprobando una disminución del 90 % de las emisiones fluorescentes de la clorofilina por la inyección de cargas al TiO_2 . Similarmente, A. Kay y Grätzel¹⁰¹ sensibilizaron foto-ánodos de TiO_2 con un derivado de

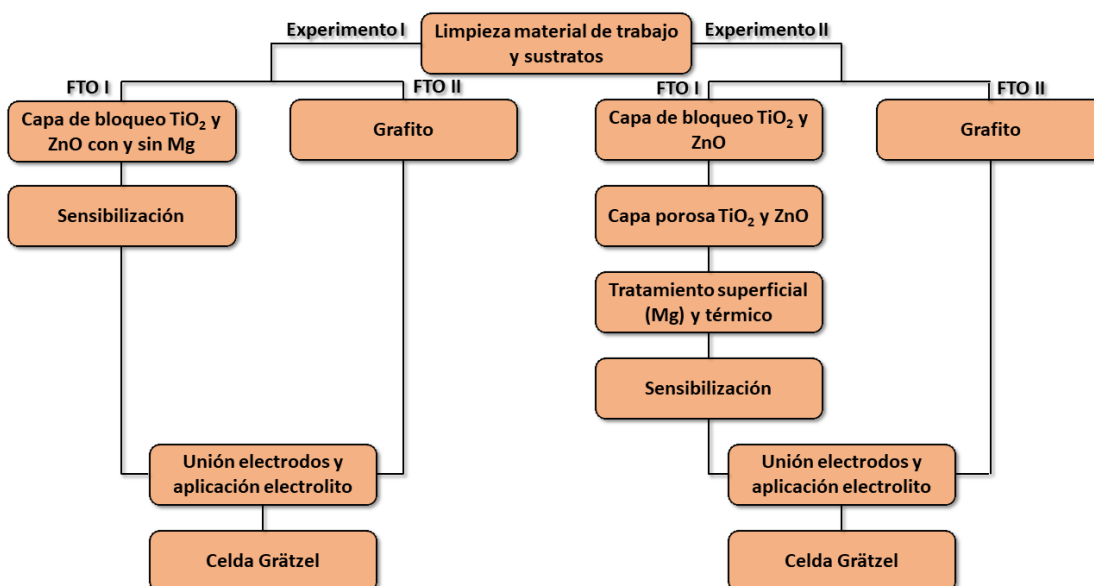
clorofila para CG, reportando un V_{oc} de 0.52 V, una J_{sc} de 9.4 mA/cm² y una eficiencia η de 2.6 % concluyendo que, debido a una alta densidad de corriente las pérdidas podrían ser principalmente óhmicas. Por su parte, Syafinar R. et al.¹¹ estudiaron el efecto de extracción de clorofila con distintos solventes en el desempeño de CG. Con estudios de UV-Vis demostraron una mayor absorción en el rango de 400 a 720 nm y un menor band gap de 1.83 eV con la clorofila extraída con agua destilada que con etanol. Bajo estas condiciones, obtuvieron un V_{oc} de 440 mV, una I_{sc} de 0.35 mA y un FF de 0.49. Wang X. et al.¹⁰² reportaron una alta eficiencia del 4.6 % usando TiO₂ sensibilizado con clorofila c. Por otra parte, Kabir F. et al.¹⁰³ estudiaron la estabilidad de CG de TiO₂ con clorofila con el tiempo, desde la fabricación (0 h) hasta 196 h de la fabricación. Observaron que el V_{oc} y el FF incrementan de 0.336 a 0.352 V y 0.487 a 0.506, respectivamente. En cambio, la I_{sc} y la η disminuyen de 2.435 a 2.054 mA y 0.398 a 0.365 %, respectivamente. Más recientemente, Anggraini R. et al.¹⁰⁴ investigaron el efecto de la variación del tiempo de inmersión (1, 6, 12, 24 y 48 h) de foto-ánodos de TiO₂ en clorofila demostrando que tiempos de inmersión mayores a 6 h disminuyen la eficiencia de las celdas y la conductividad de los foto-ánodos.

Como se pudo corroborar, existe poca literatura con estudios y análisis del efecto que causa el Mg en los óxidos con la molécula de la clorofila en el colorante, específicamente con el átomo de Mg que integra naturalmente a la molécula de la clorofila. Así mismo, este análisis se podría comparar con sistemas que contengan otro tipo de átomos. Por ejemplo, películas de óxidos impurificados con zinc y sensibilizados con colorantes de ftalocianina de zinc. Por lo tanto, en el presente trabajo de tesis se estudiarán los efectos del Mg en los semiconductores de TiO₂ y ZnO, así como en las celdas Grätzel utilizando clorofila como colorante.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el fin de estudiar las propiedades de foto-ánodos para su aplicación en celdas Grätzel, en el siguiente diagrama de flujo se muestran los pasos a seguir, en dos experimentos, desde la preparación de los sustratos para la síntesis del material semiconductor y la obtención de los materiales nanoestructurados, hasta la fabricación de una celda Grätzel.



Los métodos de síntesis y depósito de los materiales para foto-ánodos fueron los siguientes:

- Solvo-precipitación para la capa de bloqueo de $(\text{ZnO y TiO}_2):\text{Mg}$
- Solvo-precipitación modificado para los polvos de ZnO
- Método de Dr. Blade para el depósito de capa porosa con los polvos
- Dip coating en soluciones de MgCl_2 para tratamiento superficial de foto-ánodos
- Dip coating en colorante para sensibilizar los foto-ánodos

Se desarrollaron tres métodos de síntesis para la elaboración de los materiales de TiO_2 y ZnO para obtenerlos en forma de películas y polvos. Las películas se utilizaron como capa de bloqueo y con los polvos usados como pasta para el depósito de la capa porosa. Con ello, se llevaron a cabo dos experimentos: el primero consiste en fabricar las celdas con solo la capa de bloqueo con y sin Mg; en el segundo experimento se añade la capa porosa sobre la de bloqueo, esta vez, con el tratamiento superficial con Mg y el tratamiento térmico. A continuación, se describen detalladamente los materiales y métodos utilizados en cada etapa de la fabricación de las celdas Grätzel.

1.1 Experimento I

1.1.1 Capa de bloqueo

La capa de bloqueo (HBL) en una celda Grätzel es de suma importancia, la cual tiene la función de evitar un corto circuito entre el FTO y el electrolito. Debido a esto se implementa el método de síntesis por solvo-precipitación que permite obtener capas compactas sobre FTO en sustratos de vidrio. Los materiales utilizados en el experimento para la síntesis de películas de TiO_2 y ZnO fueron los siguientes:

- Acetato de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) elaborado por Sigma Aldrich
- Hexafluorotitanato de potasio (K_2TiF_6) elaborado por A. Aldrich
- Borato elaborado por J.T. Baker
- Agua desionizada (DI) elaborada por Casa Valdivia
- Sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) elaborados por Sigma Aldrich
- Cloruro de magnesio (MgCl_2) elaborado por A. Aldrich

El procedimiento del método de solvo-precipitación se describe detalladamente en la Figura 16.

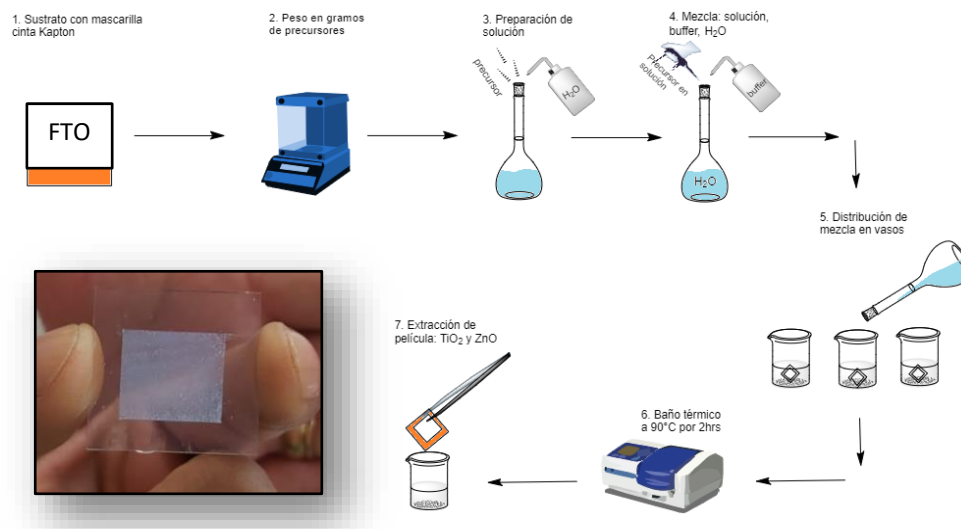


Figura 16. Método de solvo-precipitación para la obtención de capas de bloqueo de los óxidos.

Como primer paso, se lavan los sustratos de FTO en solución de agua desionizada/acetona (1:1) en un baño ultrasónico por 10 minutos. Seguido, los sustratos se dejan secar a temperatura ambiente. Después, con la ayuda de un multímetro se determina la parte conductora del sustrato y se coloca una mascarilla con cinta kapton, como se muestra en la Figura 16. Además, se recubre la parte trasera del sustrato con kapton para evitar un posible depósito del material durante la síntesis. Los sustratos son almacenados para su posterior uso. Por otro lado, en el paso dos y tres, se pesan individualmente las cantidades estequiométricas de los polvos precursores de los óxidos para preparar soluciones de 0.05 M de acetato de zinc ($ZnC_4H_6O_4$) para el ZnO y de hexafluorotitanato de potasio (K_2TiF_6) para el TiO_2 .

En el paso cuatro, se mezclan la solución precursora con borato y DI. Para el caso del ZnO, se agregan en un matraz 34.464 ml de la solución precursora de zinc, 5 ml de borato y se afora a 100 ml con DI. Por otro lado, para el TiO_2 , se agregan 6.620 ml de precursor y se afora a 100 ml con DI.

Seguido, se mezclan las soluciones en los 100 ml en DI en un vibrador ultrasónico y se distribuye equitativamente en tres vasos que ya contienen los sustratos de FTO colocados con la cara conductora hacia arriba.

Para obtener las películas de TiO₂ y ZnO, se colocan los vasos con la solución y los sustratos en un baño térmico por 2 horas a 90 °C. Pasado el ciclo térmico, se apaga el equipo y las muestras se dejan en reposo hasta alcanzar el equilibrio térmico. Finalmente, se extraen los sustratos con las películas y se dejan secar para retirar la cinta kapton, y los óxidos metálicos están depositados.

Nota: para el caso de los materiales dopados con magnesio, se prepara una solución 0.02M de MgCl₂ y se mezclan las cantidades estequiométricas en el paso 4 del método de solvo-precipitación.

1.1.2 Sensibilización de foto-ánodos

En esta sección: la clorofila, las antocianinas y la ftalocianina de zinc fueron utilizadas como colorantes para comparar el desempeño de los foto-ánodos con y sin Mg en el funcionamiento de las celdas Grätzel y la estructura molecular de los colorantes. La clorofila fue comprada de la marca “*natural health*”, la cual se comercializa localmente. Por otro lado, las antocianinas se extrajeron a partir de moras. En un extractor, se colocaron 250 gr de moras para extraer 25 ml del concentrado. Después, se preparó una solución del concentrado de moras con etanol (1:1 volumétrico), de la marca Jalmek, para extraer en solvente las moléculas de antocianinas.^{105,106} Así mismo, la ftalocianina de zinc es un colorante sintético, comprado a Sigma Aldrich. De los polvos de ftalocianina de zinc se preparó una solución 0.01 M en 25 ml de etanol. Los colorantes se usaron sin mayor purificación en las celdas Grätzel. Estos colorantes se almacenan en un contenedor aislado de la luz a temperatura ambiente. Después de tener los tres colorantes en solución, los foto-ánodos son sensibilizados sumergiéndolos en la solución como se muestra en la Figura 17.

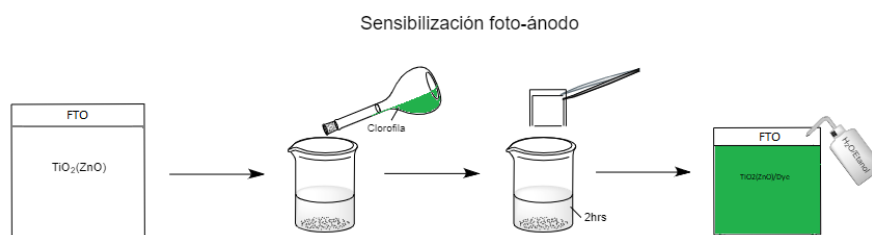


Figura 17. Sensibilización de foto-ánodos óxidos con colorante.

Las películas se sumergen en una solución de colorante. En este proceso pasan 2 horas para asegurar que las moléculas del colorante se infiltren en la superficie y sean enlazadas con las nanopartículas de la capa porosa de los óxidos semiconductores. Pasado este tiempo, el foto-ánodo es extraído y lavado con etanol con el objetivo de eliminar las moléculas que no hayan sido enlazadas en la superficie del semiconductor.

1.1.3 Fabricación de contraelectrodo

El contraelectrodo es la capa catalizadora de la celda Grätzel. Su función es acelerar el proceso de transferencia de cargas hacia el electrolito para ayudar a la reducción de las especies oxidadas del electrolito. En la Figura 18 se muestra el proceso de depósito de la capa catalizadora de grafito.



Figura 18. Fabricación de contraelectrodo de grafito.

En este proceso, se toma un sustrato de FTO limpio y se pone cinta kapton alrededor de la cara conductora, como en el caso de la película del foto-ánodo. Con unas pinzas, se toma el sustrato por el lado donde está la cinta kapton y

se pasa la muestra por la flama de una vela hasta depositar una copa uniforme de grafito (C) sobre el FTO. La combustión de la vela libera dióxido de carbono (CO_2) el cual se deposita en el sustrato en forma de grafito y se ha reportado que tiene una resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) de hasta $\sim 4.42 \Omega \text{cm}^2$ en la interfaz electrolito/contraelectrodo.¹⁰⁷ Esta R_{CT} varía dependiendo el electrolito usado y el método de depósito del contraelectrodo de C.¹⁰⁸

1.1.4 Fabricación de electrolito

El electrolito es otro componente fundamental de la celda Grätzel ya que es encargado de transportar las cargas desde el contraelectrodo hacia el colorante para reducirlo por medio de pares redox, en este caso yoduro de potasio y yodo (I^- / I_3^-). En la Figura 19 se muestra la fabricación de la solución de electrolito, los precursores y cantidades utilizadas.

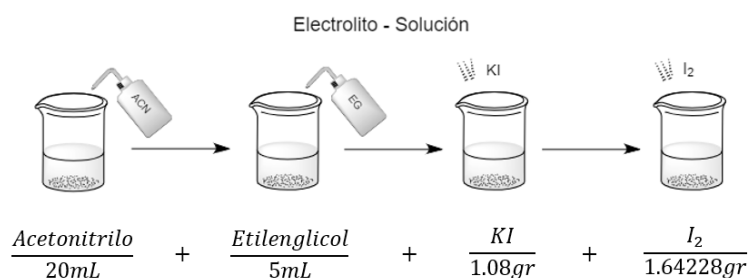


Figura 19. Fabricación de electrolito de I^- / I_3^- .

Primero, en un vaso de precipitado se vierte acetonitrilo (20 ml), después etilenglicol (5 ml) y se revuelve bien. Seguido, se vierten 1.08 gr de yoduro de potasio y se revuelve hasta diluir el material. Por último, se agregan 1.64 gr de yodo y, de igual manera, se revuelve hasta diluir el yodo y tener una solución homogénea.

1.1.5 Fabricación de celdas Grätzel

Una vez depositadas las películas para los foto-ánodos y contraelectrodos y obtenidas las soluciones utilizadas en la celda Grätzel, se unen los electrodos como se muestra en la Figura 20.

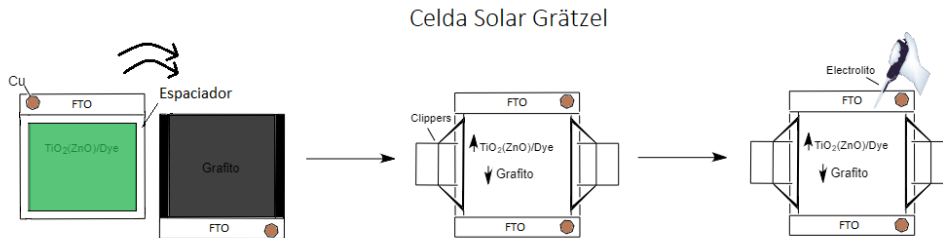


Figura 20. Fabricación y ensamblaje de celdas Grätzel.

El foto-ánodo y el contraelectrodo son colocados de cara con un espaciador entre ellos, el cual va a definir la distancia entre los electrodos y el área activa de la celda (2.66 cm^2); a su vez, también permite la introducción del electrolito en la celda. Los electrodos unidos son sujetos para evitar un desfase entre ellos. Posteriormente, el electrolito es inyectado a través de los contactos hasta garantizar su total difusión por los electrodos. Cabe señalar que al fabricar los electrodos se debe dejar un espacio de FTO libre de depósitos que permita hacer contacto eléctrico como se mostró anteriormente cuando se pegó la cinta kapton. Por último, se deposita tintura de cobre (Cu) sobre el FTO para mejorar el contacto. De esta manera, la celda está lista para hacer la caracterización corriente-voltaje (I-V).

1.2 Experimento II

1.2.1 Capa porosa

La capa porosa en una celda Grätzel proporciona una gran área superficial entre el semiconductor y el colorante, permitiendo así que una gran cantidad de moléculas del colorante se enlacen en la superficie del semiconductor,

contrario a la capa de bloqueo que es una capa compacta. Para la capa porosa, se fabricaron los polvos de ZnO donde se usó el método de solvo-precipitación modificado (Figura 21). En el caso del TiO₂, los polvos fueron recuperados durante el método de síntesis por solvo-precipitación.



Figura 21. Síntesis de polvos de ZnO por método modificado de solvo-precipitación.

En un vaso con 250 ml de DI, se vierten las cantidades estequiométricas de acetato de zinc (3.38 gr) mientras se calienta (50°C) y se agita en una mufla magnética. Una vez diluido el sólido, se vierten 2.14 gr de hidróxido de potasio (KOH) el cual desencadena la reacción y da lugar a la formación del óxido semiconductor ZnO. La solución se mantiene a la temperatura y agitando hasta terminar la reacción. Después, se deja reposar para que los polvos precipiten, y posteriormente, con la ayuda de una centrifugadora se recuperan los polvos. Una vez recolectados y secos, se procede a moler los polvos en un mortero de ágata para eliminar la aglomeración debido a la centrifugación. Este último paso aplica para ambos materiales (TiO₂ y ZnO).

1.2.2 Preparación de pasta y depósito por Dr. Blade

En una balanza digital se pesan 0.5 gr de polvos (TiO₂/ZnO) y se mezclan con alrededor de 300-400 ul de ácido acético, lo cuales se van agregando poco a poco mientras se agita la pasta hasta obtener una mezcla homogénea. Seguido, se agregan 1-2 gotas de jabón líquido como surfactante que tiene la función de distribuir las partículas. Finalmente, la muestra con la película compacta y cinta kapton se fija a una superficie para distribuir uniformemente

la pasta con un rodillo. El depósito de la capa porosa se realiza por el método Dr. Blade sobre la capa de bloqueo, como se muestra en la Figura 22.

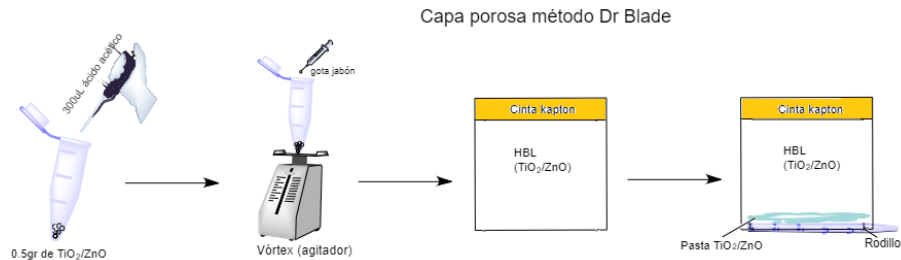


Figura 22. Depósito de capa porosa por el método de Dr. Blade.

1.2.3 Tratamiento superficial (TS) con Mg y tratamiento térmico (TT)

En la literatura, se ha reportado que la incorporación de impurezas en los fotoánodos de las celdas Grätzel aumenta la eficiencia ya que las propiedades morfológicas, estructurales y optoelectrónicas de los óxidos son modificadas. Sin embargo, hay pocos estudios sobre el análisis de la relación y afinidad entre las impurezas añadidas en los óxidos semiconductores y la estructura molecular del colorante empleado. Para este análisis, se usaron distintas concentraciones de impurezas de Mg en la superficie de los óxidos. En la Figura 23 se muestra el tratamiento superficial (TS) por el método de recubrimiento por inmersión (*dip coating*) y el tratamiento térmico (TT).



Figura 23. Tratamiento superficial en soluciones de MgCl₂ a fotoánodos de TiO₂ y ZnO y tratamiento térmico.

Para la variación de Mg, se prepararon soluciones de MgCl_2 en 3 diferentes concentraciones molares: 0.25, 0.5 y 1.0 M. Después, una muestra fue sumergida durante 5 segundos en una determinada concentración de MgCl_2 preparada. Cuando la película es extraída, se lava la parte posterior con etanol para eliminar el depósito de material. Finalmente, las películas pasan por un tratamiento térmico (300-400 °C, por 1 hr) para eliminar los solventes y asegurar el contacto electrónico entre las nanopartículas de la capa porosa y con las moléculas de Mg.

Una vez que alcanzan la temperatura ambiente, las muestras se sensibilizan en el colorante y se siguen los pasos descritos en el experimento 1 para la obtención del contraelectrodo y el electrolito y para el ensamble de las celdas Grätzel.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de caracterizaciones de foto-ánodos por espectroscopia Raman, UV-Vis, Fotoluminiscencia y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). También se presentan las curvas I-V de CG con los foto-ánodos de TiO₂ y ZnO en sus dos configuraciones:

- I. Foto-ánodos y CG con solo la capa de bloqueo con y sin Mg.
- II. Foto-ánodos y CG con capa de bloqueo y capa porosa con Mg y tratamiento térmico.

Con espectroscopia Raman se puede obtener información sobre la estructura cristalina de las películas, en este trabajo se utilizó el microscopio Horiba Raman LabRam HR con un láser de He-Ne de 632 nm. Por otro lado, la caracterización por espectroscopia UV-Vis se llevó a cabo con el espectrómetro Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 donde se determinó la transmitancia, absorción y ancho de banda óptico de las películas en el rango de 200 a 800 nm. Así mismo, las trampas y defectos de los materiales se establecieron mediante la espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) con el equipo Horiba Jobin Yvon FluoroMax 3, en el cual las películas fueron excitadas con un láser de 330 nm a temperatura ambiente. También, se caracterizaron las películas por SEM con el equipo FEI-SCIOS DualBeam donde se obtuvo información microestructural de las películas. Mediante curvas I-V, usando el equipo Keithley 4200A-SCS con lámpara Oriel LCS-100 (AM1.5G), se determinaron algunos parámetros importantes de las celdas Grätzel, como su eficiencia. Por último, se hace un análisis de los resultados de los foto-ánodos por cada técnica de caracterización y se correlacionan éstos con los resultados I-V de las CG fabricadas con los foto-ánodos de TiO₂ y ZnO con y sin Mg para determinar el efecto que tienen el TiO₂, el ZnO, el Mg,

la capa de bloqueo y porosa, los colorantes y la temperatura en el desempeño de las celdas Grätzel.

4.1 Capa de bloqueo de TiO₂ y ZnO con y sin Mg (Experimento I)

4.1.1 Espectroscopia Raman

La caracterización por espectroscopia Raman mostró la estructura cristalina de los óxidos permitiendo determinar la fase de las muestras sintetizadas por solvo-precipitación. La Figura 24 muestra los espectros de Raman de las capas de bloqueo de TiO₂ y ZnO puras y dopadas con Mg.

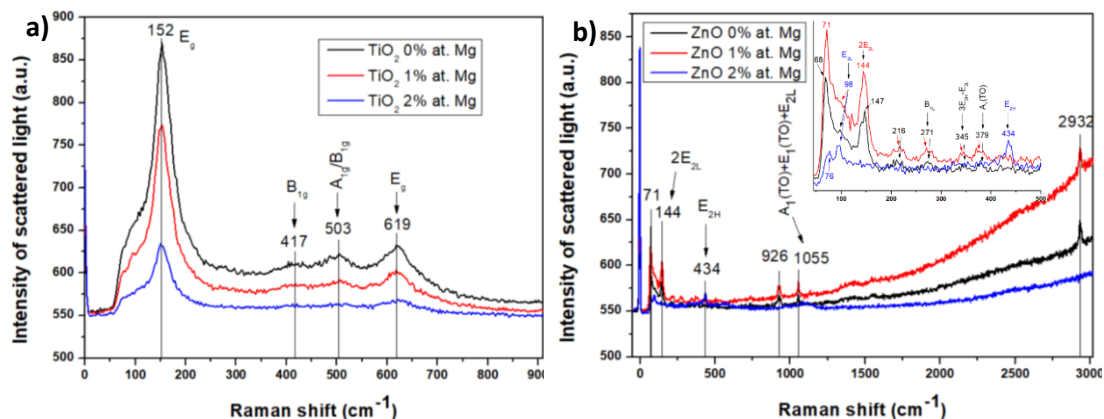


Figura 24. Resultados de Raman de capas de bloqueo de a) TiO₂ y b) ZnO con y sin Mg.

Se ha reportado en la literatura que los espectros Raman de TiO₂ cuentan con seis modos permitidos (1 A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g) para la anatasa pura.¹⁰⁹ Sin embargo, en este estudio, todas las muestras de TiO₂ cuentan con solo cuatro bandas, las cuales están centradas en 152, 417, 503 y 619 cm⁻¹, dichas bandas se pueden asociar a los modos E_g, B_{1g}, A_{1g}/B_{1g} y E_g de la fase anatasa, respectivamente.^{110,111} Además, puede existir un modo más de la fase anatasa centrado en 198 cm⁻¹ (E_g) pero las bandas se pueden estar traslapando. Por otro lado, no se observan bandas asociadas a la fase rutilo del TiO₂ (235, 447 y 612 cm⁻¹).^{110,112} Aunque en otro estudio, Saraf L. V. et al.,¹¹³ han asociado las bandas centradas en 417 y 619 cm⁻¹ a la fase rutilo del TiO₂, lo que

supondría una mezcla de fases en las películas. En cuanto al dopaje de TiO₂ con Mg, se observa que al aumentar la concentración atómica de Mg las bandas se vuelven menos intensas y más anchas lo que puede deberse a creaciones de nuevos modos activos en las estructuras al sustituir Ti⁴⁺ por Mg²⁺ en la red cristalina del TiO₂,¹¹² a un menor tamaño de partícula¹¹⁴ y/o a un menor grado de cristalinidad.^{110,115} Así mismo, las bandas centradas en 417 y 503 cm⁻¹ desaparecen conforme aumenta la concentración de Mg. Por lo tanto, el modo Eg (152 cm⁻¹) más intenso y agudo confirma la formación de la fase anatasa en las películas de capa de bloqueo de TiO₂ puras y dopadas con Mg por solvo-precipitación, como se muestra en la Figura 24a.^{110-112,116}

Por otra parte, la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO tiene seis modos activos de Raman (E_{2L} + E_{2H} + A_{1T} + A_{1L} + E_{1T} + E_{1L}).¹¹⁷ El ZnO presenta las bandas centradas en 98, 144, 379 y 434 cm⁻¹ que corresponden a los modos E_{2L}, 2E_{2L}, A₁(TO, transverse optical mode) y E_{2H}, respectivamente, los cuales pueden asociarse a la fase wurtzita del ZnO.^{83,117,118} Los modos no polares E_{2L} (low) y E_{2H} (high) son asignados a vibraciones en la red de átomos de zinc y oxígeno, respectivamente. Mientras que el modo polar A₁(TO) son vibraciones de ambos átomos sobre el eje c, Zn vs O.¹¹⁹ Se observan otras bandas asociadas a multi modos vibracionales B_{1L} ("silent mode"), 3E_{2H}-E_{2L} y A₁(TO)+E₁(TO)+E_{2L} centradas en 271, 345 y 1055 cm⁻¹, respectivamente.¹¹⁸⁻¹²⁰

En este caso, el dopaje del ZnO con Mg favorece la obtención de la fase wurtzita debido a la aparición de la banda centrada en 434 cm⁻¹, como se puede ver en la Figura 24b. De la misma manera, las bandas multi modos vibracionales se desvanecen para el caso de la mayor concentración de Mg (2%at.).

4.1.2 Espectroscopia de Uv-Vis

Otra técnica de caracterización que nos permite analizar el efecto optoelectrónico del dopado con magnesio en las películas de bloqueo de TiO_2 y ZnO , son las técnicas de caracterización óptica por UV-Vis y fotoluminiscencia. En la Figura 25 se muestran los resultados de UV-Vis de las capas de bloqueo de TiO_2 y ZnO con y sin Mg.

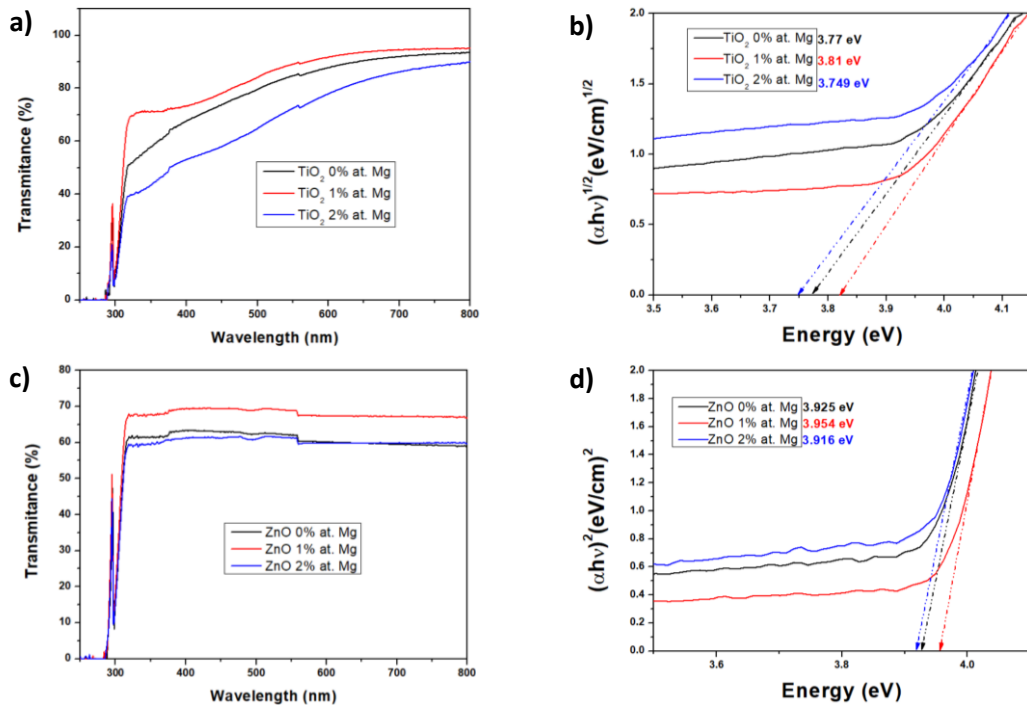


Figura 25. UV-Vis de capa de bloqueo de TiO_2 (a y b) y ZnO (c y d) con y sin Mg.

En los espectros se observa que tanto las películas de TiO_2 como las de ZnO absorben principalmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético entre 200 y 290 nm, aproximadamente. Para los espectros de TiO_2 , las películas presentan una ligera absorción entre 320-500 nm con una transmitancia promedio de 70 % para el TiO_2 puro, 85 % para TiO_2 :Mg al 1 %at. y 68 % para TiO_2 :Mg al 2 %at. Así mismo, las películas de ZnO presentan una transmitancia promedio de 61 % para el ZnO puro, 68 % para ZnO :Mg al 1 %at. y 60 % para ZnO :Mg al 2 %at. Cabe hacer notar que una

mayor transmitancia es favorable para las celdas Grätzel ya que permite el paso de mayor cantidad de luz hacia la capa activa, el colorante. Por lo tanto, las muestras con 1 %at. de Mg mejora la transmitancia en ambas películas (ZnO y TiO₂). Por otro lado, se determinó el ancho de banda óptico (E_g) por el método de Tauc, $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$. Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de un fotón, A es una constante, E_g es el ancho de banda óptico y n se toma como 2 y 1/2 para transiciones de banda a banda directas e indirectas, respectivamente.^{117,121} En los resultados se aprecia que E_g experimenta un cambio al variar la concentración de Mg, lo que comprueba la incorporación de Mg en la red cristalina de los semiconductores. Por otro lado, se observa que la estructura de banda de ambos semiconductores es afectada de manera similar debido a la semejanza entre ambas estructuras de bandas del ZnO y TiO₂. Por esta razón, cuando se dopa al 1 %at. de Mg el E_g aumenta y, por el contrario, al 2 %at. de Mg el E_g disminuye con respecto a las muestras sin dopar en ambos semiconductores. Por otra parte, el E_g experimenta un corrimiento hacia el azul con respecto al E_g reportado en la literatura de ambos óxidos (3.2eV para el TiO₂ y 3.3eV para el ZnO).^{117,121}

4.1.3 Espectroscopia de Fotoluminiscencia

El estudio de los procesos de generación y recombinación de cargas fotogeneradas se determina por la técnica de fotoluminiscencia. En la Figura 26 se muestran los resultados de fotoluminiscencia de las capas de bloqueo de TiO₂ y ZnO puras y dopadas con Mg.

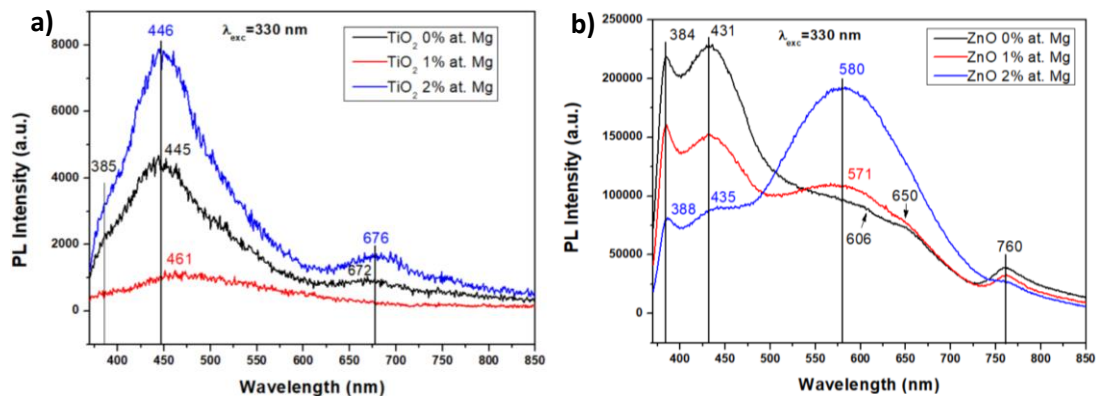


Figura 26. Fotoluminiscencia de capas de bloqueo de a) TiO_2 y b) ZnO con y sin Mg.

La literatura dice, la emisión más intensa en los resultados de fotoluminiscencia refleja la rápida tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas, mientras que la menos intensa refleja una lenta tasa de recombinación.⁸⁴ Así es que, los resultados de fotoluminiscencia del ZnO puro y dopado con Mg muestran una fuerte emisión en la región UV (384-388 nm), otras emisiones más en la región visible del espectro (431-435, 571-580 y 648 nm) y una más en el infrarrojo (760 nm). La primera, asociada a la recombinación del excitón en el borde de banda cercana ($E_g \approx 3.2$ eV)(NBE, por sus siglas en inglés).¹¹⁷ Las segundas, asociadas a defectos intrínsecos en la red cristalina: Zn intersticial (Zn_i) y vacancias de oxígeno (V_o) como estados donadores y vacancias de Zn (V_{Zn}) y O intersticial (O_i) como estados aceptores.^{83,117-119} Finalmente, la emisión en el infrarrojo cercano (N-IR) centrada en 760 nm se ha reportado que es debido a defectos por V_o ;¹²²⁻¹²⁴ aunque otros trabajos han reportado que corresponde a la difracción de segundo orden de la emisión de borde de banda cercana (NBE) en el UV.^{125,126} Cabe mencionar que las emisiones en la región azul del espectro (431-435 nm) se deben a trampas superficiales por Zn_i lo cual puede mejorar el transporte de cargas en las celdas Grätzel.^{127,131} Además, la diferencia en intensidad entre las emisiones en la región UV (384 nm) y visible (431-435 nm) está principalmente relacionado a la cristalinidad del material. Mientras más intensa sea la emisión en el UV, con respecto a las emisiones en el visible,

mayor es el orden de cristalinidad en el material.^{117,130} De otra manera, mientras más concentración de Mg hay en la red cristalina del ZnO, las intensidades de las emisiones disminuyen, principalmente en la región UV, azul e infrarroja del espectro, lo que puede deberse a una disminución en la tasa de recombinación debido a una disminución en la tasa de centros activos de recombinación.¹²⁸ Sin embargo, para la muestra de mayor concentración de Mg aumenta la emisión en el amarillo-naranja (580 nm).

Así mismo, en los resultados de fotoluminiscencia del TiO₂ se pueden observar dos principales emisiones. Una emisión muy ancha e intensa centrada en 446 nm con un pequeño codo en 385 nm y otra en 676 nm. Las emisiones en 446 y 676 nm comúnmente se atribuye a V_O o a excitones “auto atrapados” (*self-trapped excitons*) localizados en el TiO₆ octaedral.^{113,114,129} Los excitones auto atrapados surgen en materiales con fuerte acoplamiento electrón-fonón emitiendo fotones en un amplio rango del espectro como se observa en la Figura 26a.¹³² Liu Y. y Claus R. observaron una emisión en 383 nm de una solución coloidal de TiO₂ nanoestructurado que se atribuye a la transición de banda a banda de la anatasa en el TiO₂.¹³³

Cabe destacar que la emisión alrededor de 384-385 nm asociada a la transición de banda a banda (~ 3.2 eV) es diferente a los valores de ancho de banda óptico (E_g) obtenidos en los resultados de UV-Vis en ambos semiconductores. Por esto, se debe hacer un mayor análisis en los resultados de UV-Vis ya que la emisión en el borde de banda cercana (NBE) en fotoluminiscencia es más cercana a las reportadas en la literatura.

4.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido SEM

La caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM) reveló las características de las micro y nanoestructuras de TiO₂ y ZnO puras y dopadas con Mg como la morfología, el tamaño de partícula, la densidad de partículas y la porosidad. Las Figuras 27 y 28 presentan los resultados de SEM de las películas de TiO₂ y ZnO puras y dopadas con Mg.

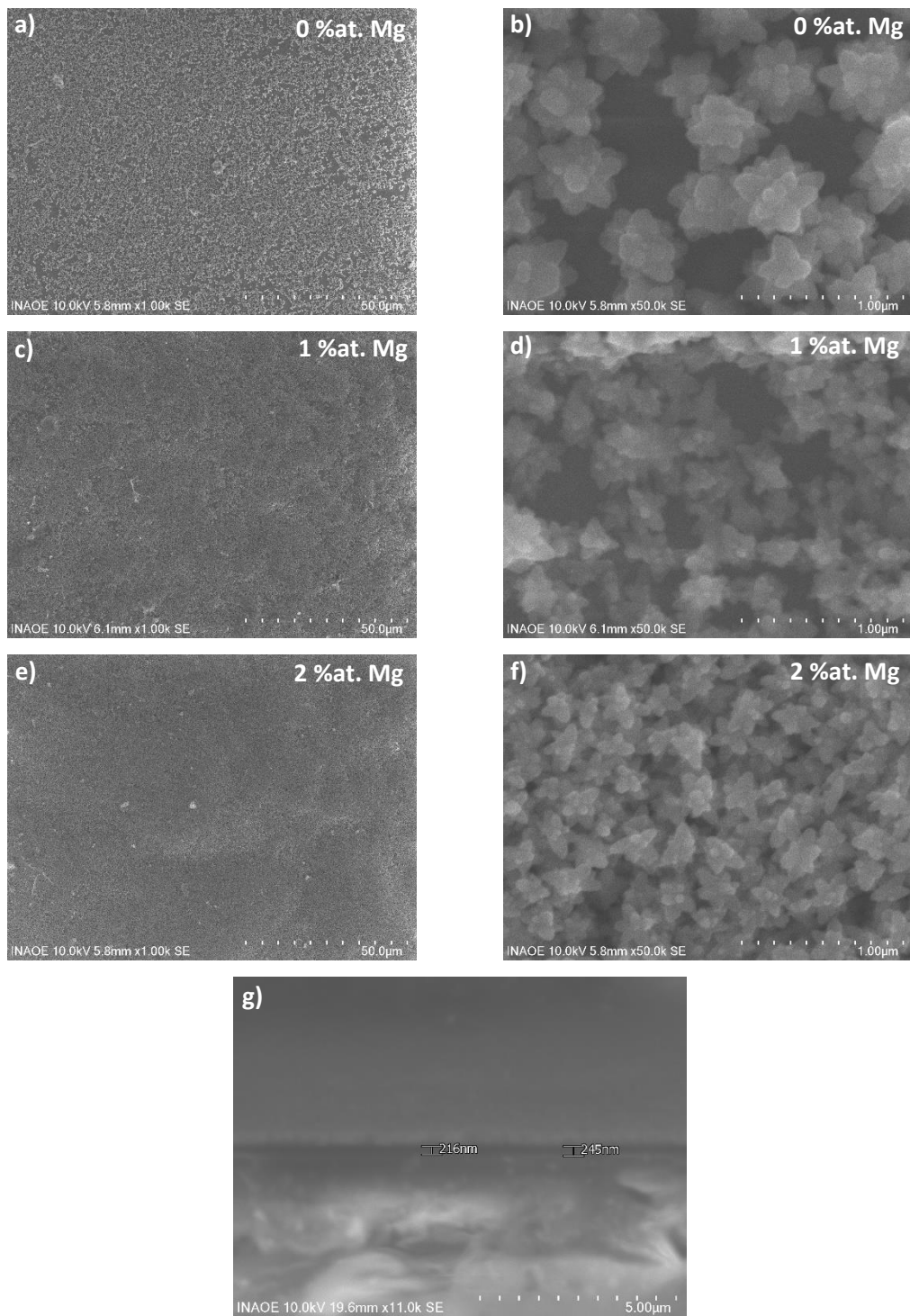
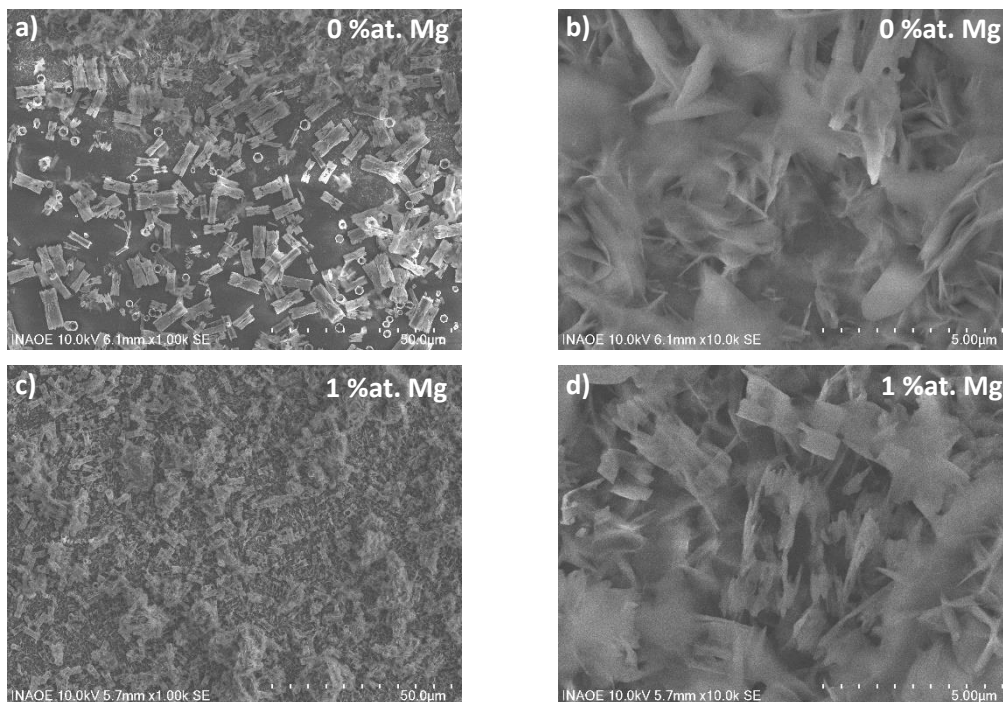


Figura 27. Micrografías de SEM de capa de bloqueo de TiO_2 con y sin Mg.

En las imágenes de SEM de las películas de TiO_2 se pueden observar nanoestructuras con morfología irregular que conforman microestructuras con forma de estrellas y, en algunos casos, con forma de flores. El tamaño promedio de las nanoestructuras en forma de estrella es de 235-343 nm, mientras que para las nanopartículas que conforman a las estrellas es de 31-79 nm. Por otro lado, el dopaje con Mg no genera cambios morfológicos en el TiO_2 , pero sí aumenta la densidad de partículas en las películas al incrementar la concentración atómica de Mg. En el caso de la muestra de TiO_2 sin Mg (Figura 27 a-b) se observa una capa porosa que no recubre totalmente la superficie de la capa densa y conforme aumenta la concentración de Mg la densidad de partículas en la capa porosa aumenta (Figura 27 c, d, e y f). Cabe mencionar que, al retirar el material poroso de TiO_2 queda depositada una película delgada, semitransparente y densa de TiO_2 de $\approx 200 \text{ nm}$ (Figura 27 g).



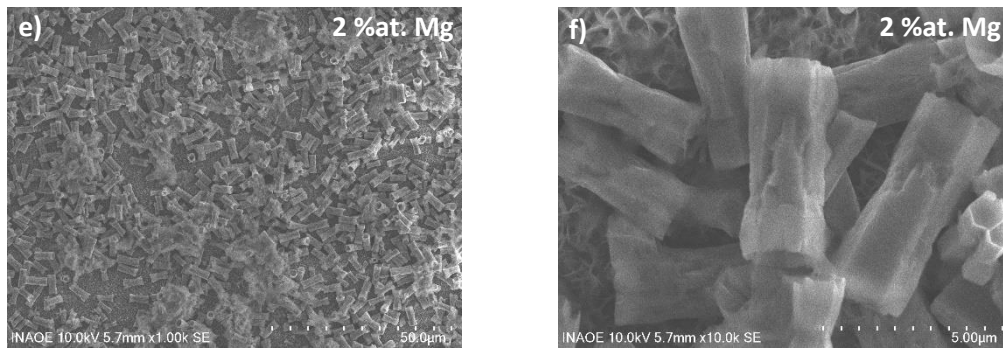


Figura 28. Micrográficas de SEM de capa de bloqueo de ZnO con y sin Mg.

Para el caso de las películas de ZnO con y sin Mg, se observan evidentes cambios morfológicos al variar la concentración de Mg. En la Figura 28a, c, e se observa la formación de depósitos densos y compactos con una mezcla de microestructuras hexagonales que cambian de nanotubos a nanovarillas cuando el porcentaje atómico de Mg incrementa. Para las muestras de ZnO con 0 y 1 % atómico de Mg se observan nanotubos (Figuras 28b y d). Mientras que la formación completa de nanotubos a nanovarillas se observa en la muestra con 2 % atómico de Mg (Figura 28f). En este sentido, al cambiar la morfología del ZnO, variando la concentración de Mg, el área superficial de las películas también se modifica. Así, los nanotubos de la muestra de ZnO con 0 % atómico de Mg tiene un radio y una longitud promedio de $1.3 \mu m$ y $8.62 \mu m$, respectivamente. Por otro lado, los nanotubos de la muestra con 1 % atómico de Mg tiene un radio promedio de $0.91 \mu m$ y una longitud promedio de $4.8 \mu m$. Las nanovarillas tienen un radio promedio de $1 \mu m$ y una longitud promedio de $5.13 \mu m$. Por otra parte, se observan otro tipo de depósitos debajo de los nanotubos/nanovarillas, los cuales incrementan en densidad al incrementar la concentración de Mg. Estos depósitos corresponden a nanoestructuras con morfología irregular.

4.1.5 Caracterización eléctrica de celdas Grätzel con capa de bloqueo de TiO_2 y ZnO con y sin Mg

Distintos experimentos se llevaron a cabo probando primero CG fabricadas con solo la capa de bloqueo como foto-ánodo. En la Figura 29 se pueden observar curvas I-V de CG con solo la capa de bloqueo de TiO_2 y ZnO con y sin Mg. Por un lado, en la Figura 29a y c se probaron distintas concentraciones de Mg en los óxidos metálicos con diferentes metales como contactos, como: cobre Cu, plata Ag y grafito C en oscuridad (D) y luz (L). También, se probaron varias combinaciones de películas de TiO_2 y ZnO, como: ZnO/ZnO, ZnO/ TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ y TiO_2/ZnO (Figura 29b y d).

En este caso, al sensibilizar los foto-ánodos pocas moléculas del colorante se enlazan a la superficie del óxido afectando así la respuesta de la celda Grätzel cuando se exponen a la luz.

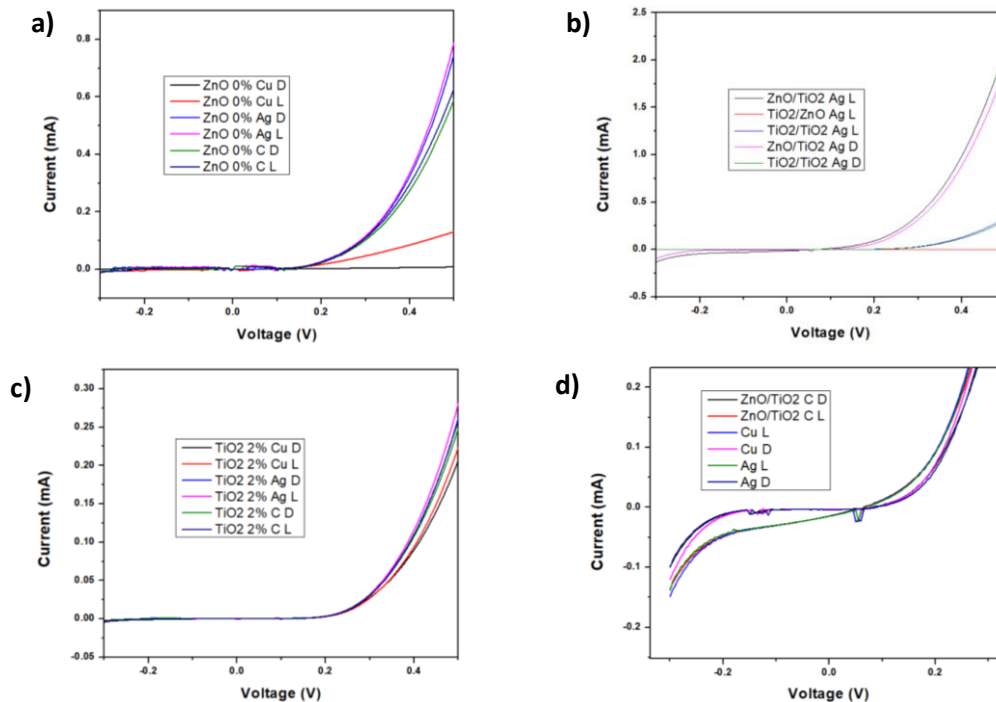


Figura 29. Curvas I-V de las CG con capas de bloqueo de TiO_2 y ZnO con y sin Mg.

Una de las razones por la cual la celda tiene poca respuesta a la luz puede ser, como se mencionó, por la poca cantidad de moléculas enlazadas en la superficie de los óxidos. Esto se debe a la poca cantidad de poros entre partículas debido a la alta densidad de las películas como capa de bloqueo. En otras palabras, se tiene poca área superficial de contacto en la película del óxido para el enlace de moléculas de colorante. Es por este motivo que se debe recurrir al depósito de capas porosas por medio del método de Dr. Blade, para aumentar el área superficial de contacto de los óxidos.

4.2 Capa de bloqueo y porosa de TiO₂ Y ZnO con TS con Mg y TT (Experimento II)

4.2.1 Espectroscopia Raman

La Figura 30 muestra los espectros de Raman de las películas de bloqueo y porosa de TiO₂ y ZnO con TS con Mg a 1, 0.5 y 0.25 M de concentración y TT.

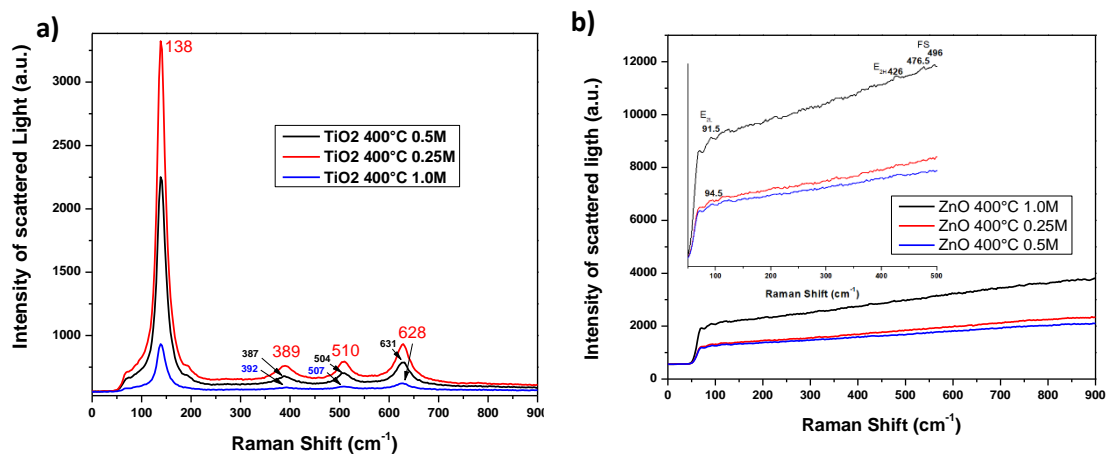


Figura 30. Resultados de Raman de capas de bloqueo y porosa de a) TiO₂ y b) ZnO con TS con Mg y TT (400 °C).

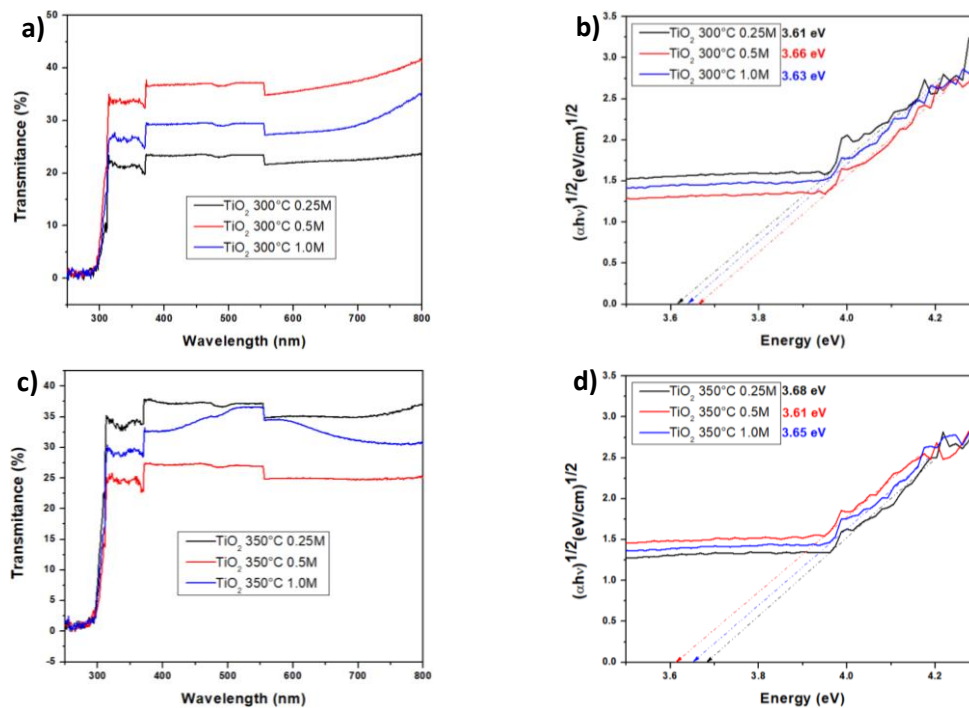
En este caso también se identifican cuatro bandas del TiO₂ asociadas a la fase cristalina anatasa. Estas bandas están centradas en 138, 389, 510 y 628 cm⁻¹ asociadas a los modos E_g, B_{1g}, A_{1g}/B_{1g} y E_g, respectivamente.¹³⁴⁻¹³⁶ Además, las bandas asociadas a la fase rutilo del TiO₂ no se observan. Por otro lado,

se observa un ligero desplazamiento de las bandas conforme cambia la concentración molar de Mg en la superficie de las películas debido, principalmente, a una variación en el tamaño de partícula en las muestras sin modificar la fase cristalina anatasa.^{135,136} Aunque, para la muestra con mayor concentración de Mg las bandas son menos intensas.

En cuanto al ZnO, se pueden observar los modos E_{2L} , E_{2H} y de fonón óptico superficial (FS) en las bandas centradas en 91.5-94.5, 426 y 496 cm^{-1} , respectivamente asociadas a la fase wurtzita.^{118,137} Sin embargo, el tratamiento superficial con Mg envuelve a las bandas del ZnO con una banda de emisión más amplia e intensa. Lo que indica una disminución del grado de cristalinidad en el ZnO.¹³⁰

4.2.2 Espectroscopia de UV-Vis

La Figura 31 muestra los espectros de UV-Vis de las películas de TiO_2 y ZnO con TS con Mg y con TT.



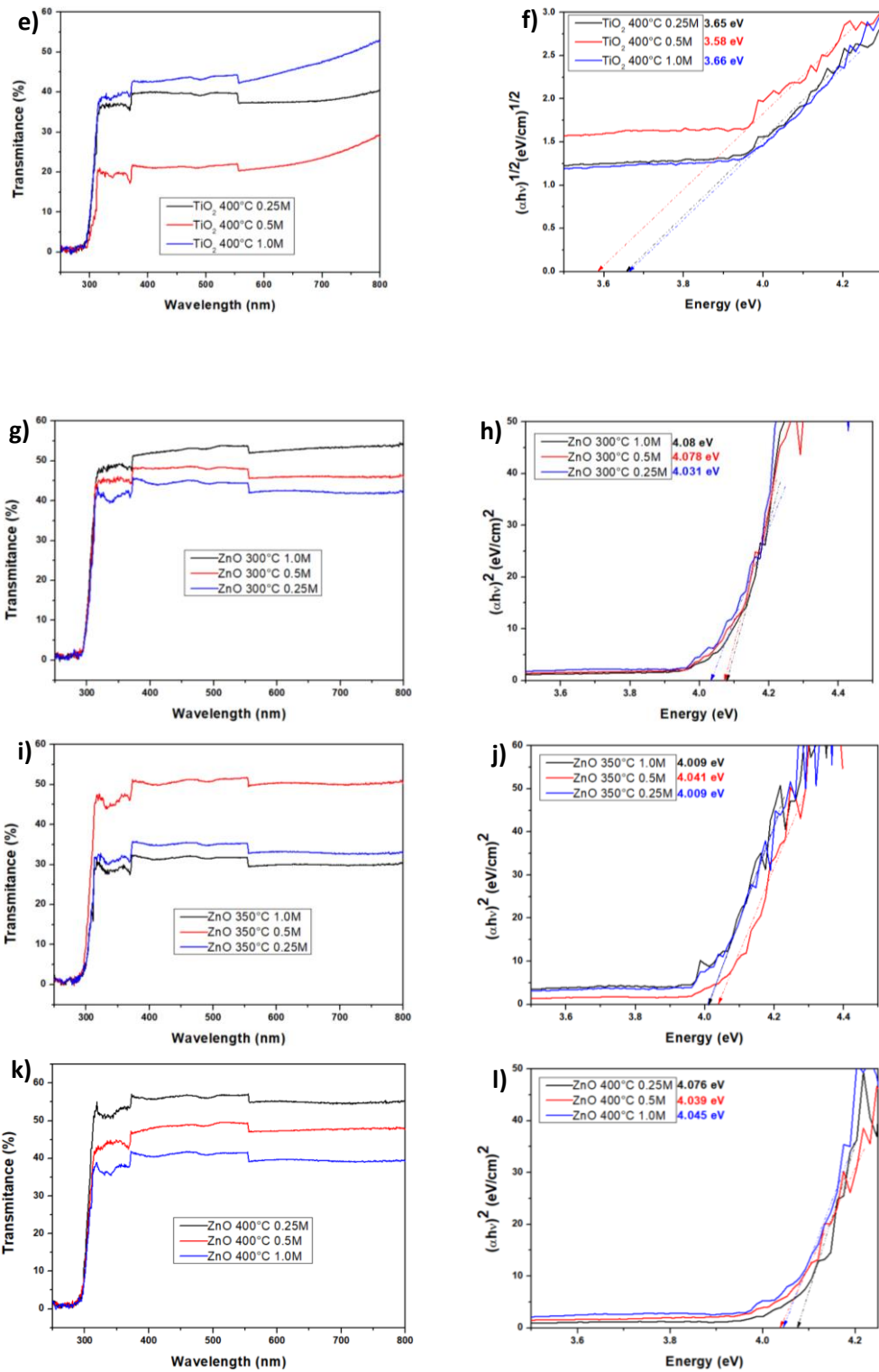


Figura 31. UV-Vis de capas de bloqueo y porosa de TiO_2 (a-f) y ZnO (g-l) con TS con Mg y TT.

De la Figura 31 se puede observar que, a diferencia de las películas dopadas con Mg (Figura 25), el tratamiento superficial con Mg no afecta significativamente el E_g de los óxidos metálicos. Lo cual es de esperarse ya que en este proceso no se incorporan átomos a la red cristalina de los óxidos. Por otra parte, conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico las muestras transmiten un mayor porcentaje de luz en el visible. Así mismo, la muestra con mayor transmitancia promedio (44.7 %) para el TiO_2 es con 1.0 M de Mg a 400 °C. Para el ZnO, la muestra con 0.25 M de Mg a 400 °C transmite mayor cantidad de luz (55 %). En general, las muestras de ZnO cuentan con mayor transmitancia promedio en el visible en comparación con las muestras de TiO_2 . Esta característica favorece al desempeño de las CG dejando pasar mayor cantidad de luz, en el rango visible, al colorante.

4.2.3 Espectroscopia de Fotoluminiscencia

La Figura 32 muestra los resultados por Fotoluminiscencia de las muestras de TiO_2 y ZnO con TS con Mg y TT.

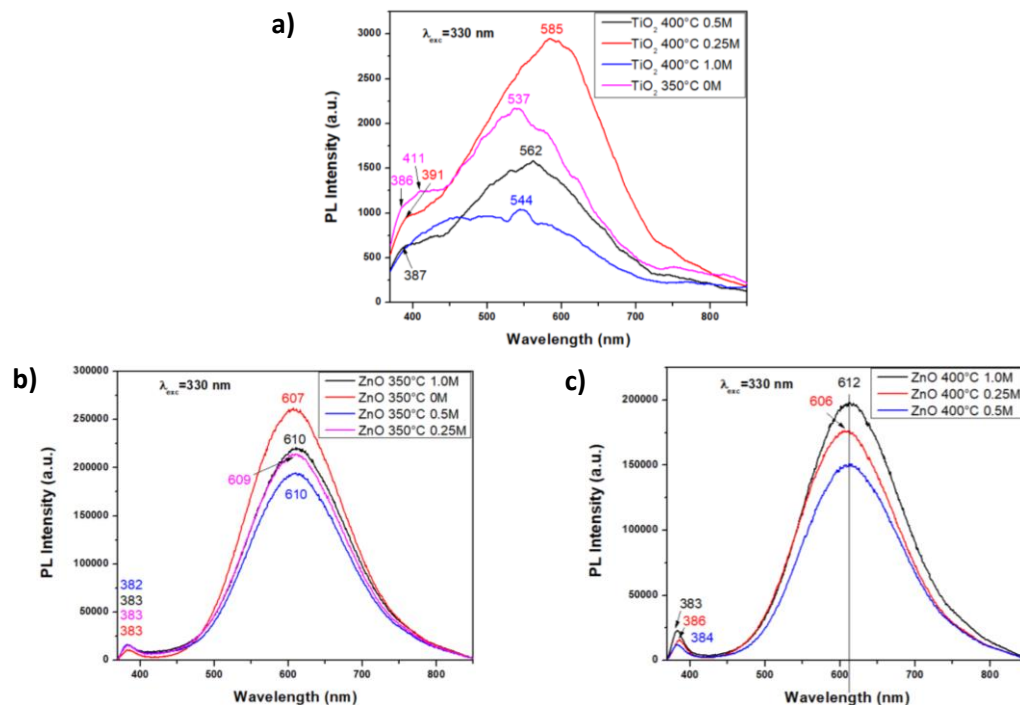


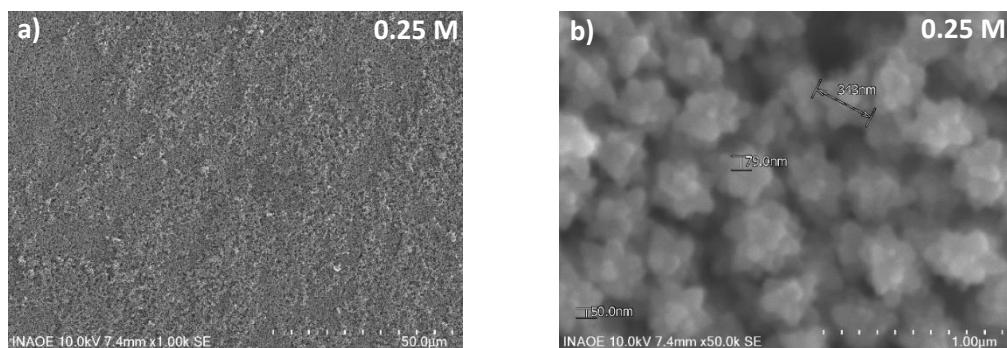
Figura 32. Fotoluminiscencia de capas de bloqueo y porosa de a) TiO_2 y b) y c) ZnO con TS con Mg y TT.

Bajo excitación con luz ultra violeta, la emisión en el visible del TiO_2 está asociada a la recombinación radiativa de excitones auto-atrapados.¹³⁸ Se observa que conforme aumenta la concentración molar (M) de Mg en la superficie, el pico en el visible decrece, lo que puede significar una disminución en la tasa de recombinación de las cargas. Con el TT se reduce la intensidad del pico en ~ 387 nm, asociado a la recombinación de las cargas de banda a banda en el borde cercano (NBE), en comparación con la capa de bloqueo sin TT.

Por otro lado, las muestras de ZnO con TT y TS con Mg muestran dos principales emisiones, en 383 nm y alrededor de ~ 610 nm. Como se discutió con anterioridad, la emisión en 610 nm se debe a defectos en la red cristalina del ZnO como vacancias de oxígeno (Vo).^{139,140} Se observa que con el TS con Mg y el TT se suprime la intensidad de los picos en el NBE así como otro tipo de defectos encontrados en la capa de bloqueo del ZnO . En este caso, la tasa de recombinación disminuye con 0.5 M de Mg en la superficie.

4.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido SEM

Las Figuras 33 y 34 muestran las micrográficas de TiO_2 y ZnO con TS con Mg y TT a 400°C , respectivamente.



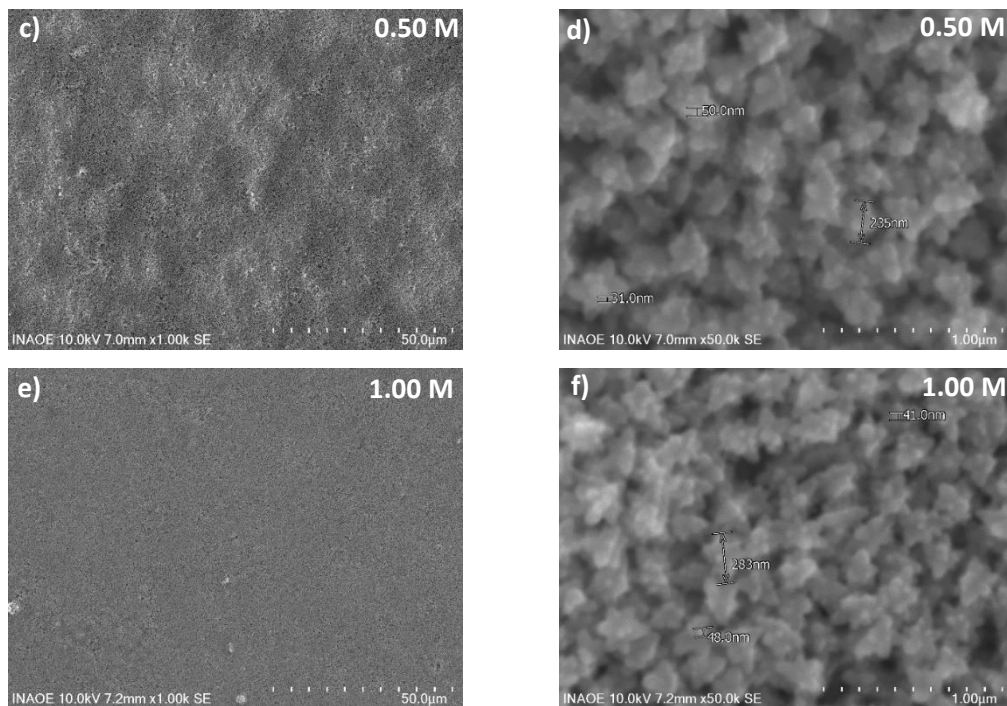


Figura 33. Micrografías de SEM de capas de bloqueo y porosa de TiO_2 con TS con Mg y TT (400 °C).

En las micrografías de SEM se pueden observar aglomeraciones microestructuradas parecidas a estrellas de diámetro de 235-343 nm y, a su vez, conformadas por nanoestructuras entre 31-79 nm de diámetro. Por lo tanto, las microestructuras pueden servir como capa de dispersión de luz (*scattering layer*) y las de menor diámetro pueden aumentar el área superficial para la adsorción de moléculas de colorantes en el foto-ánodo.^{65,81} Sin embargo, las imágenes de menor resolución (x1.00 k) muestran una película compacta y densa, características que no proveen de una gran área superficial para la adsorción de colorante. Por otra parte, la adición y el aumento de concentración de Mg en la superficie de las películas de TiO_2 , no cambia la morfología y el tamaño de las partículas, pero sí aumenta la densidad de partículas. Es decir, a mayor concentración de Mg se observa una película más compacta y densa.

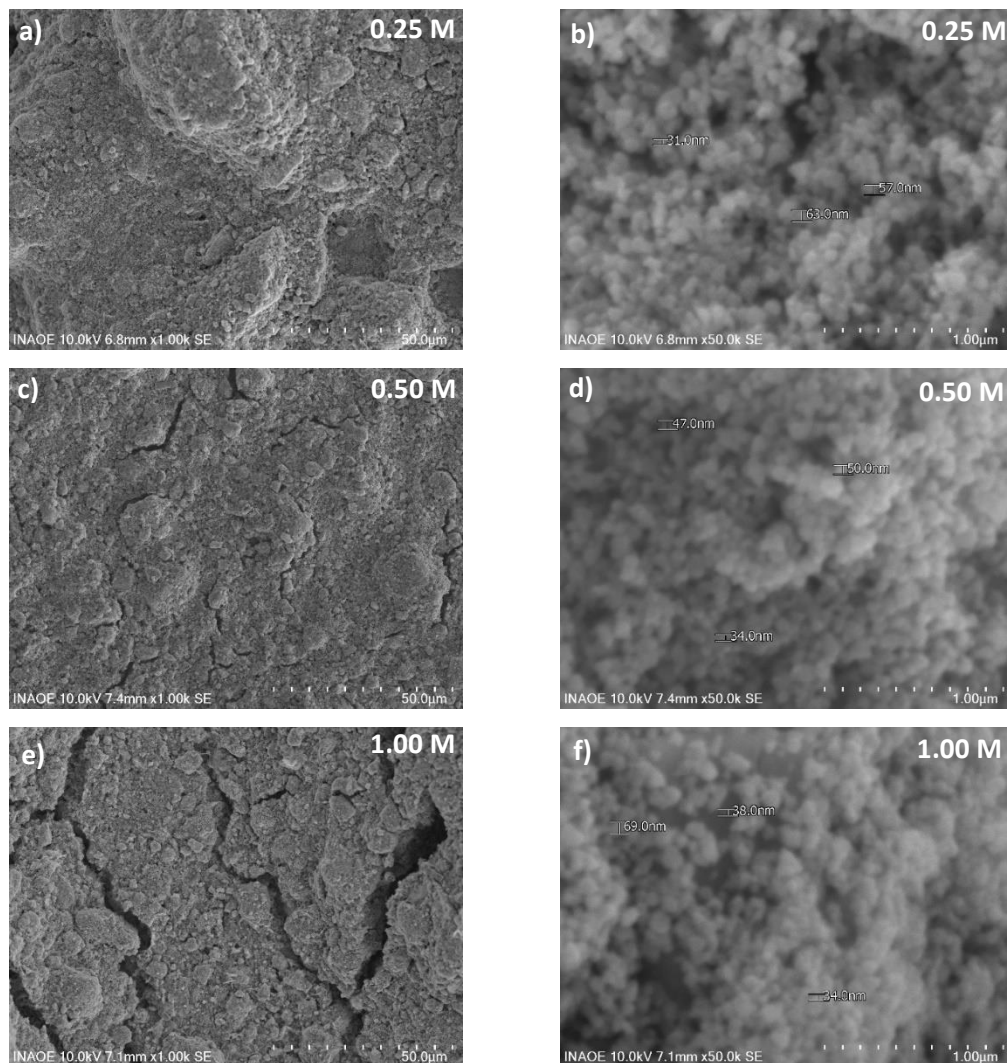


Figura 34. Micrografías de SEM de capas de bloqueo y porosa de ZnO con TS con Mg y TT (400 °C).

En los resultados de SEM de las películas de ZnO se observa una superficie rugosa conformada por nanopartículas esféricas de tamaño en el rango de 31-69 nm. De igual manera que las películas de TiO₂, la concentración de Mg en las películas de ZnO no cambia la morfología y tamaño de las partículas. En el caso de las películas de ZnO, el aumento en la concentración de Mg promueve la formación de grietas en la superficie, lo que puede afectar al desempeño de las CG. Por otro lado, aun cuando la concentración de Mg aumenta, no aumenta la densidad de partículas en las películas. La rugosidad

en las películas de ZnO es una característica que aumenta el área superficial para la adsorción de colorante en el foto-ánodo.

4.2.5 Caracterización eléctrica de celdas Grätzel con capa de bloqueo y porosa de TiO₂ y ZnO

Debido a los resultados anteriores, con solo la capa de bloqueo, se establece depositar la capa porosa en los foto-ánodos con los polvos de los óxidos por medio del método de Dr. Blade para aumentar el área superficial y que las moléculas del colorante encuentren mayor cantidad de sitios activos de enlace con los óxidos semiconductores. El foto-ánodo con la capa porosa se puede visualizar con un tono de color más intenso cuando es sensibilizado con colorante, indicando que más moléculas han sido enlazadas a la superficie de los semiconductores. En la Figura 35 se muestran las curvas J-V de celdas Grätzel de TiO₂ y ZnO con capa de bloqueo y porosa.

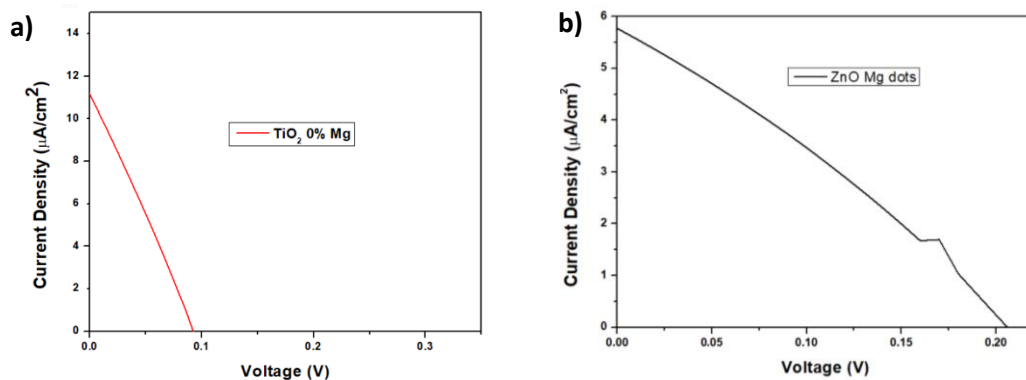


Figura 35. Curvas J-V de CG con capas de bloqueo y porosa de a) TiO₂ y b) ZnO.

Los resultados de la Figura 35 muestran que las celdas con la configuración de capa de bloqueo y porosa experimentan una respuesta a la luz, revelando un cambio en la densidad de corriente (J_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) con respecto a la curva en oscuridad. Para el caso del TiO₂, se estima una J_{sc} de 11.16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y V_{oc} de 0.09 V sin Mg. Es decir, con solo aumentar el área superficial depositando la capa porosa sobre la capa de bloqueo se obtiene el

comportamiento típico de una celda solar. En el caso del ZnO, la celda tiene una J_{sc} de $5.7 \mu A/cm^2$ y un V_{oc} de 0.2 V. Aunque la J_{sc} de la celda de ZnO es al menos la mitad de la corriente de la celda de TiO_2 , el voltaje aumenta el doble en la celda de ZnO. Esto puede deberse al tratamiento superficial con Mg reduciendo la recombinación de las cargas. Sin embargo, se requieren más estudios para confirmar dichos resultados.

4.3 Diseño de experimentos ortogonal L9 de Taguchi.

En base a los resultados previos, se estableció un diseño de experimentos ortogonal L9 de Taguchi para la fabricación y optimización de celdas Grätzel basadas en ZnO y TiO_2 con Mg mediante el tratamiento superficial. Para ello, se seleccionaron y establecieron los parámetros y niveles que se indican en la Tabla III.

Tabla III. Parámetros y niveles empleados en el diseño experimental de las CG.

PARÁMETROS	NIVEL 1	NIVEL 2	NIVEL 3
Temperatura (°C)	300	350	400
Concentración Mg [M]	0.25	0.50	1.00
Grosor de espaciador (μm)	150	200	300
Colorante	Clorofila	Antocianina	Ftalocianina (Zn)

En la literatura existen numerosos trabajos donde se analizan por separado los parámetros propuestos en distintos niveles y materiales (impurezas y/o colorantes). Esto con el objetivo de modificar las propiedades de los fotoánodos en las CG y analizar su impacto en la eficiencia.^{38,44}

Una vez establecidas las variaciones de los parámetros y niveles se diseñaron las condiciones de proceso para cada uno de los experimentos de acuerdo con un arreglo ortogonal L9 de Taguchi como se detalla en la Tabla IV.

Tabla IV. Arreglo Ortogonal L9 de Taguchi para la fabricación y optimización de las CG de ZnO y TiO₂.

PRUEBA	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRACIÓN DE Mg [M]	GROSOR ESPACIADOR	COLORANTE
L1	300	0.25	150	Clorofila
L2	300	0.50	200	Antocianina
L3	300	1.00	300	Ftalocianina
L4	350	0.25	200	Ftalocianina
L5	350	0.50	300	Clorofila
L6	350	1.00	150	Antocianina
L7	400	0.25	300	Antocianina
L8	400	0.50	150	Ftalocianina
L9	400	1.00	200	Clorofila

El diseño ortogonal L9 de Taguchi consiste en la variación de los parámetros antes descritos en tres niveles de manera sistemática y detallada. Éste permite hacer el análisis de varianza del desempeño para determinar cuál o cuáles de los parámetros tiene mayor contribución en los resultados y, así mismo, elegir la combinación de parámetros con los mejores resultados para optimizar la fabricación de dispositivos. Por lo tanto, se fabricaron 9 celdas Grätzel, para cada material sintetizado (ZnO y TiO₂).

4.3.1 Caracterización eléctrica de celdas Grätzel de ZnO con Mg incorporado superficialmente

Los resultados de las curvas J-V de las celdas Grätzel de ZnO fabricadas bajo las condiciones del arreglo ortogonal L9 de Taguchi se muestran en la Figura 36.

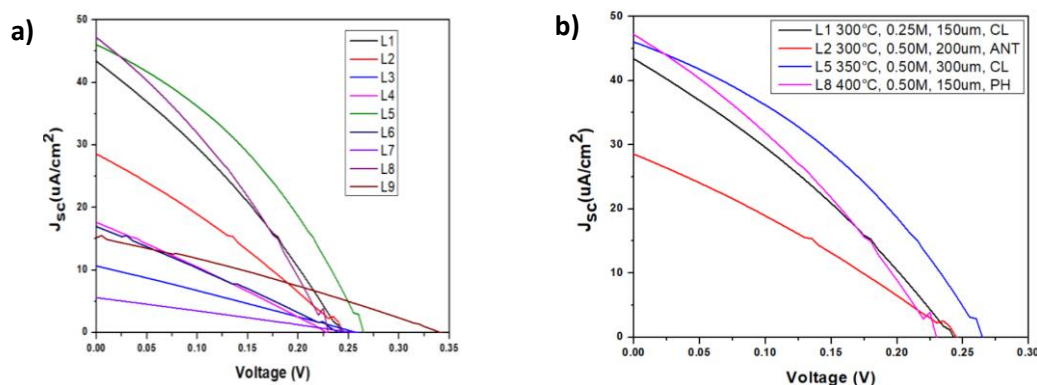


Figura 36. Curvas J-V de CG de ZnO – arreglo ortogonal L9 de Taguchi.

De las curvas J-V de la Figura 36, se observa que hay cambios significativos en los valores de J_{sc} y V_{oc} en todas las celdas debido a los parámetros de fabricación establecidos de la Tabla III. En la Figura 36-b, se muestran las 4 celdas más eficientes con las condiciones de procesamiento descritas. Entre las celdas más eficientes se encuentran dos en las que se utilizó la clorofila como colorante. En la literatura, se ha reportado que los colorantes naturales más eficientes son las antocianinas debido a múltiples causas.^{49,78} En comparación con las clorofilas, las antocianinas tienen un alto contenido de grupos funcionales que mejoran los enlaces en la superficie con el semiconductor; además, el tamaño de molécula de las antocianinas es más pequeña que las de la clorofila lo que permite que un mayor número de moléculas se enlacen al semiconductor mejorando la absorción y la eficiencia de las CG. Después de todo, en el presente trabajo se observa una mejora en las celdas usando clorofila como colorante lo que podría deberse a una mejora en la afinidad en la interfaz colorante/semiconductor por el tratamiento superficial con Mg en los foto-ánodos. Además, el V_{oc} se ve afectado por el tratamiento superficial con Mg ya que si observamos solo las celdas con clorofila el valor del V_{oc} debería mantenerse similar. Sin embargo, el V_{oc} varía con respecto al colorante usado y a la concentración de Mg en su superficie. Lo mismo pasa con las celdas utilizando las antocianinas y las ftalocianinas. También, se observa que las tres muestras con concentración de 0.5 M de Mg

están entre las más eficientes. En este caso, la muestra L5 es la más eficiente con 0.5 M de Mg a 350 °C. Estos niveles en los parámetros de los foto-ánodos mostraron una mejor transmitancia en el visible, la mayor disminución en la tasa de recombinación de las cargas y una densidad intermedia de grietas en la superficie en los resultados de UV-Vis, Fotoluminiscencia y SEM, respectivamente.

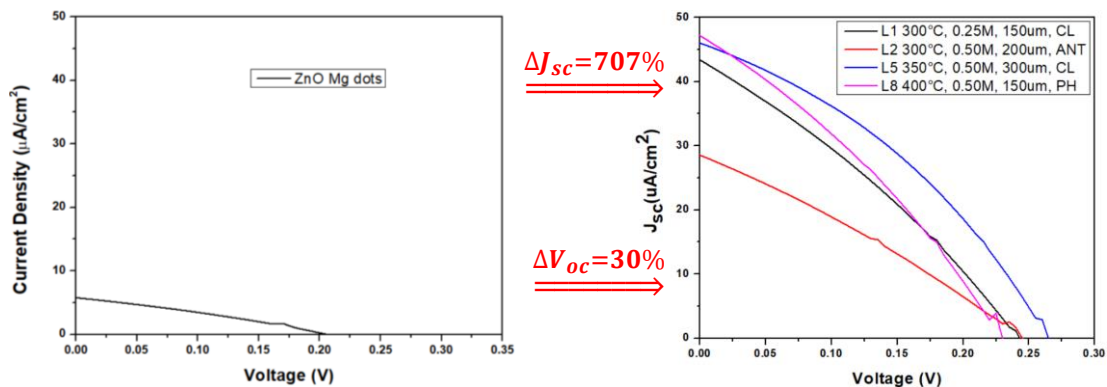


Figura 37. Comparación curvas J-V de CG de **ZnO** con diferentes parámetros de procesamiento.

Por otro lado, en la Figura 37 se compara la celda antes del diseño de experimentos de Taguchi (Figura 35-b) con la celda más eficiente del arreglo ortogonal de la Figura 36 (L5). Se estimó que la celda L5 presenta un aumento en la J_{sc} del 707 % y en el V_{oc} del 30 %. En otras palabras, la J_{sc} pasó de 5.7 a $46 \mu A/cm^2$ y el V_{oc} de 0.2 a 0.26 V. Así pues, este incremento en J_{sc} es debido al incremento de área superficial en el foto-ánodo de ZnO, así como a las propiedades observadas en las caracterizaciones del foto-ánodo de la muestra L5 y el V_{oc} varía debido al cambio en concentración de Mg.

Los resultados de los parámetros principales de las CG basadas en ZnO se muestran en la Tabla V.

Tabla V. Resultado del experimento de celdas de ZnO con Mg incorporado superficialmente.

PRUEBA	V_{max} (mV)	I_{max} (μA)	I_{sc} (μA)	V_{oc} (mV)	FF	η ($\times 10^{-3}$)
L1	135	62.9	115	245	0.302	3.19
L2	135	40.9	75.9	245	0.297	2.08
L3	130	14.5	28.3	260	0.256	0.709
L4	115	24.8	46.9	230	0.264	1.07
L5	155	74.2	122	265	0.354	4.32
L6	140	20.6	45.1	240	0.266	1.08
L7	130	7.49	14.8	255	0.258	0.366
L8	130	69.8	125	230	0.314	3.41
L9	180	22.3	40.4	340	0.292	1.51

Considerando los resultados cuantitativos de la Tabla V se procedió a determinar los efectos principales y las condiciones de procesamiento óptimas para la maximización de la eficiencia de las de las celdas Grätzel basadas en ZnO. En la Figura 38 se muestran los valores relativos de los efectos principales de los parámetros en los tres niveles.

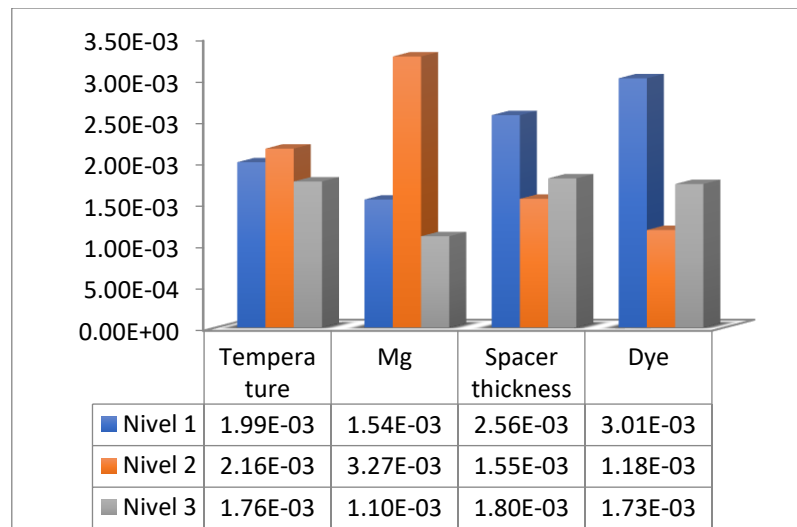


Figura 38. Principales efectos de los parámetros en la eficiencia de las celdas.

Los resultados mostrados en la Figura 38 permiten determinar las condiciones óptimas para aumentar la eficiencia de las celdas, por lo tanto, las condiciones óptimas son: 350 °C, concentraciones de magnesio de 0.5 M, espaciador de 150 micrómetros y clorofila como colorante. En este caso la celda más eficiente, la muestra L5, está fabricada con las siguientes condiciones: 350 °C, 0.5 M de Mg, 300 micrómetros y clorofila. Condiciones muy parecidas a las óptimas, por lo que el estudio sugiere que si cambiamos el espaciador de 300 a 150 micrómetros es posible incrementar la eficiencia de la muestra L5.

4.3.1.1 Análisis de varianza (ANOVA)

Tabla VI. Varianza para la eficiencia de las celdas de ZnO con Mg incorporado superficialmente.

FACTORES	DF	S	V	F	PORCENTAJE
TEMPERATURA, °C	2	7.94E-08	3.97E-08	0.44	2
CONCENTRACIÓN Mg, M	2	2.63E-06	1.31E-06	14.59	51
GROSOR DE ESPACIADOR, μm	2	5.53E-07	2.77E-07	3.07	11
COLORANTE	2	1.76E-06	8.81E-07	9.79	34
RESTO/ERRORES	2	9.00E-08	4.50E-08	0.50	2
TOTAL	8	5.11E-06		28.39	100.0
DF: Grados de libertad; S: Suma de cuadros; V: Cuadro medio; F: Estadístico F					

El análisis de varianza de la Tabla VI muestra que la concentración de magnesio, del tratamiento superficial, es el parámetro que tiene la más alta contribución relativa en la eficiencia de las celdas con el 51%, seguido por colorante (34 %), el espesor del espaciador (11%) y finalmente la temperatura usada para la incorporación superficial de magnesio (2 %). Estos resultados están en concordancia con los resultados de la Figura 36b, donde se observa que el nivel medio de concentración de Mg (0.5 M) y la clorofila están entre las

celdas más eficientes contribuyendo en mayor medida a la eficiencia de las CG.

4.3.2 Caracterización eléctrica de celdas Grätzel de TiO₂ con Mg incorporado superficialmente

Los resultados de las curvas J-V de las celdas Grätzel de TiO₂ fabricadas bajo las condiciones del arreglo ortogonal L9 de Taguchi se muestran en la Figura 39.

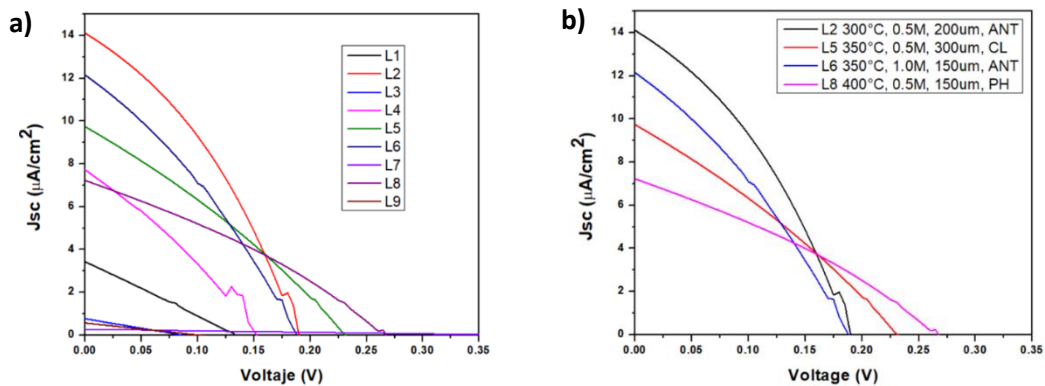


Figura 39. Curvas J-V de CG de TiO₂ – arreglo ortogonal L9 de Taguchi.

Los resultados de la caracterización eléctrica de las celdas basadas en TiO₂ también presentan variaciones notables en la J_{sc} y el V_{oc} con los parámetros establecidos en la Tabla III. De la misma forma, en la Figura 39b se muestran las celdas más eficientes del conjunto L9. En este caso, casi las mismas muestras del arreglo anterior con ZnO presentan la mayor eficiencia con TiO₂, a excepción de la muestra L6. Además, las celdas con antocianina presentan más eficiencia que con clorofila en dos muestras, L2 y L6. Lo que puede deberse a que las películas de TiO₂ tienen menor área superficial y más moléculas de antocianinas pueden enlazarse al semiconductor, comparado con las moléculas de clorofila que son más grandes. Por otro lado, las antocianinas proveen de menor V_{oc} que las clorofilas. Esto puede deberse a la afinidad alcanzada en la interfaz colorante/semiconductor por el tratamiento

superficial con Mg en los foto-ánodos y el Mg en la clorofila. En este caso también la concentración de 0.5 M de Mg juega un papel importante en la eficiencia estando las tres celdas fabricadas con esa concentración entre las más eficientes. Para las celdas basadas en TiO_2 la muestra L2 es la más eficiente con 0.5 M de Mg a 300 °C. Así mismo, los foto-ánodos de TiO_2 procesados con dichos niveles muestran mayor transmitancia en el visible, una reducción en la recombinación de cargas fotogeneradas y una densidad intermedia de partículas en los resultados ópticos, optoelectrónicos y micrografías, respectivamente.

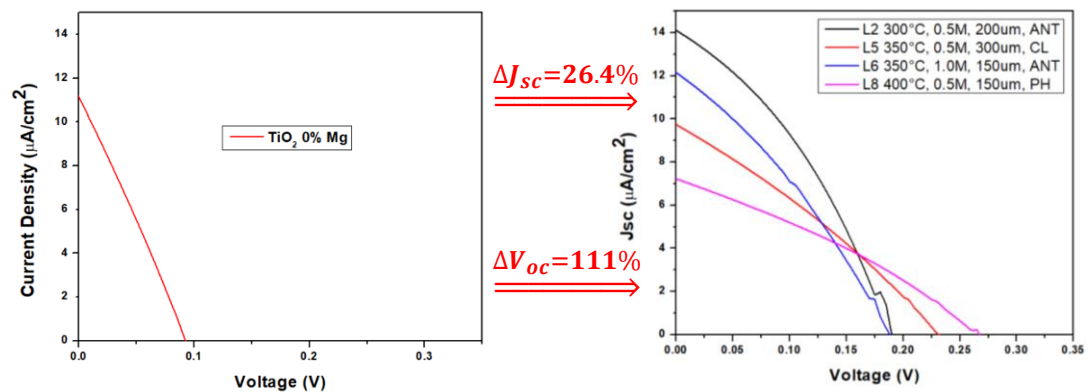


Figura 40. Comparación curvas J-V de CG de TiO_2 con diferentes parámetros de procesamiento.

Por otro lado, en la Figura 40 se compara la celda antes del diseño de experimentos de Taguchi (Figura 35a) con la celda más eficiente del arreglo ortogonal de la Figura 39 (L2). Se estimó que la celda L2 presenta un aumento en la J_{sc} del 26.4 % y en el V_{oc} del 111 %. Es decir, la J_{sc} pasó de 11.16 a 14.11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y el V_{oc} de 0.09 a 0.19 V. El incremento en la J_{sc} no fue mucho comparado con las celdas basadas en ZnO, debido a la diferencia de área superficial entre los foto-ánodos de ambos materiales. Por otro lado, el V_{oc} incrementó al impurificar con Mg los foto-ánodos, confirmando que el recubrimiento de los foto-ánodos con Mg disminuye la tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas, como se observó en los resultados de

fotoluminiscencia. Así mismo, el recubrimiento con Mg mejora el V_{oc} con la clorofila como colorante.

Los resultados de los parámetros principales de las CG basadas en TiO_2 se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII. Resultado del experimento de celdas de TiO_2 con Mg incorporado superficialmente.

PRUEBA	V_{max} (mV)	I_{max} (μA)	I_{sc} (μA)	V_{oc} (mV)	FF	η ($\times 10^{-4}$)
L1	80	3.97	9.1	135	0.259	1.20
L2	110	22.7	37.5	190	0.351	9.40
L3	45	0.961	2.03	85	0.249	0.163
L4	85	11	20.5	150	0.302	3.50
L5	125	14.1	25.9	230	0.296	6.62
L6	105	18.5	32.3	190	0.316	7.29
L7	195	0.346	0.720	380	0.246	0.254
L8	150	10.6	19.2	260	0.319	5.98
L9	50	0.749	1.49	100	0.251	0.141

Considerando los resultados cuantitativos de la Tabla VII se procedió a determinar los efectos principales y las condiciones de procesamiento óptimas para la maximización de la eficiencia de las de las celdas Grätzel basadas en TiO_2 . En la Figura 41 se muestran los valores relativos de los efectos principales de los parámetros en los tres niveles.

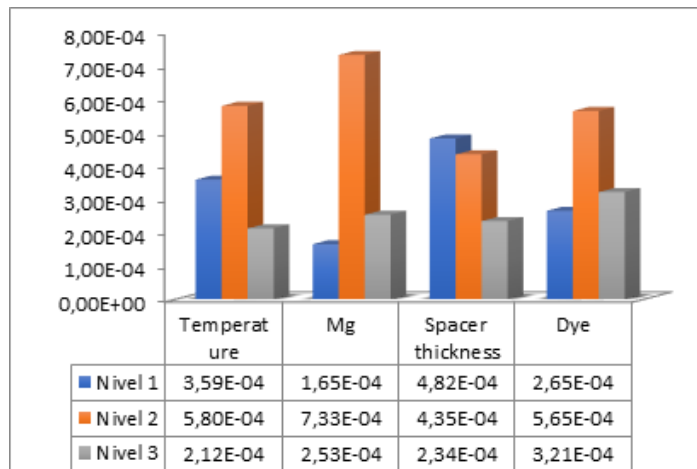


Figura 41. Principales efectos de los parámetros en la eficiencia de las celdas.

Los resultados en la Figura 41 permiten determinar las condiciones óptimas para aumentar la eficiencia de las celdas, por lo tanto, las condiciones óptimas son: 350 °C, concentraciones de magnesio de 0.5 M, espaciador de 150 micrómetros y antocianina como colorante. Para el TiO₂, la muestra L2 es la más eficiente; pero el estudio sugiere que se puede aumentar su eficiencia si se cambia la temperatura de recocido del foto-ánodo de 300 a 350 °C y el espaciador de 200 a 150 micrómetros.

4.3.2.1 Análisis de varianza (ANOVA)

Tabla VIII. Varianza para la eficiencia de las celdas de TiO₂ con Mg incorporado superficialmente.

FACTORES	DF	S	V	F	PORCENTAJE
TEMPERATURA, °C	2	0.00037	0.00018	5.41	24
CONCENTRACIÓN Mg, M	2	0.00057	0.00028	8.35	37
GROSOR DE ESPACIADOR, μm	2	0.00025	0.00012	3.64	16
COLORANTE	2	0.00030	0.00015	4.41	20

RESTO/ERRORES	2	0.00003	0.00002	0.50	2
TOTAL	8	0.00152		22.32	100

El análisis de varianza de la Tabla VIII muestra que la concentración de magnesio, del tratamiento superficial, es el parámetro que tiene la más alta contribución relativa en la eficiencia de las celdas con el 37%, seguida por la temperatura usada para la incorporación superficial de magnesio (24 %), el colorante (20 %), y finalmente el espesor del espaciador (16 %). Al relacionar los resultados de ANOVA con las curvas I-V de la Figura 39b, se observa que la concentración de magnesio a 0.5 M está entre las celdas más eficientes.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se obtuvieron foto-ánodos con capas de bloqueo y porosas de TiO_2 y ZnO impurificadas con Mg para celdas Grätzel. Se logró depositar la capa de bloqueo y la capa porosa en un solo paso para el TiO_2 . Las fases anatasa y wurtzita fueron identificadas para el TiO_2 y el ZnO , respectivamente. Con una concentración de 0.5 M de Mg, se obtuvo una mayor transmitancia en el visible (44.7% para TiO_2 y 55% para ZnO) y una disminución de la recombinación de cargas fotogeneradas.

Las imágenes de SEM mostraron una superficie rugosa y porosa con partículas esféricas en el rango de 31-69 nm en la capa de ZnO , mientras que el TiO_2 presentó una película compacta y densa. El aumento de Mg en la superficie del TiO_2 incrementó la densidad de partículas.

En cuanto a la corriente de cortocircuito (J_{sc}), las celdas basadas en ZnO mostraron un mayor efecto ($L5-J_{sc}$: $46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) en comparación con las celdas basadas en TiO_2 ($L2-J_{sc}$: $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), debido a la mayor rugosidad y área superficial de las películas de ZnO . La concentración de Mg y los colorantes fueron los parámetros con la mayor contribución relativa en la eficiencia de las celdas Grätzel, con un 51% y 34% para el ZnO , y un 37% y 20% para el TiO_2 , respectivamente.

El estudio de Taguchi confirmó que los parámetros óptimos para maximizar la eficiencia son: 350°C , 0.5 M de Mg, 150 μm de espaciador y clorofila como colorante para el ZnO ; y 350°C , 0.5 M de Mg, 150 μm de espaciador y antocianina como colorante para el TiO_2 . Finalmente, el análisis de los resultados permitió confirmar la hipótesis planteada, demostrando que los foto-ánodos con Mg y clorofila presentaron los valores más altos en el V_{oc} (0.23 V para TiO_2 y 0.26 V para ZnO) en las celdas Grätzel.

5.1 Trabajo a futuro

- Hacer tratamientos térmicos a las capas de bloqueo del experimento I. En el mismo experimento, optimizar la fabricación usando separadores de menor grosor (como los usados en el experimento II).
- Controlar el grosor de las películas de TiO_2 y ZnO , especialmente el de la capa porosa.
- Obtener películas de TiO_2 con mayor rugosidad y área superficial de la capa porosa.
- Caracterizar las CG con métodos alternativos como la espectroscopia de fotocorriente y fotovoltaje de intensidad modulada (IMPS e IMVS), así como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).
- El diseño y fabricación de CG flexibles requiere de bajas temperaturas (menores a $200\text{ }^\circ\text{C}$) de procesamiento de materiales para foto-ánodos. Por lo que, el método de síntesis de TiO_2 y ZnO , desarrollado en este trabajo, podría enfocarse en la fabricación de CG flexibles.

5.2 Aportaciones científicas

Artículos publicados

- **A. I. Espinoza-Duarte**, A. L. Leal-Cruz, A. Vera-Marquina, J. A. Aguilar-Martínez, A. García-Juárez, C. Zúñiga-Islas, “One Step Method to Simultaneously Growth TiO₂ Compact and Porous Layers for DSSC Photoelectrodes”, Applied Nanoscience, Vol. 14 (2024) pp. 819-826. (Print ISSN: 2190-5509)

Congresos internacionales

- **A. III Espinoza-Duarte**, A. L. Leal-Cruz, A. Vera-Marquina, J. A. Aguilar-Martínez, C. Zúñiga-Islas, “One Step Method to Simultaneously Growth TiO₂ Compact and Porous Layers for DSSC Photoelectrodes”, 50 years Materials Research Society (MRS) Spring Meeting and Exhibit 2023, abril 10-14 y 25-27, San Francisco, California, USA.
- **Espinoza-Duarte, Arturo-III**; Leal-Cruz, Ana-Lilia; Vera-Marquina, Alicia; Píters, Thomas-Maria; Gómez-Fuentes, Roberto; Zúñiga-Islas, Carlos, “Effect of Magnesium on Nano/Micro-Structural and Optical Behaviors of ZnO:Mg Semiconductors Intended for Solar Cells”, Symposium of Nanoscience and Nanomaterials 2024 (SNN24), mayo 13-17, Ensenada, B.C., México. Proceedings aceptado para publicación.

Lista de figuras

- Figura 1. Capacidad energética acumulada por tecnología, 2010-2027 (AIE).¹
- Figura 2. Concepto general de funcionamiento de celdas solares.
- Figura 3. Eficiencias certificadas de diferentes tecnologías de celdas solares obtenidas a través del tiempo por distintos grupos de trabajo.⁴
- Figura 4. Evolución de la eficiencia de conversión (η) de las CG.¹⁰
- Figura 5. Parámetros principales de curvas I-V de celdas solares.
- Figura 6. Funcionamiento general de celdas solares de silicio de unión p-n.
- Figura 7. Celdas solares multi capa y multi unión.
- Figura 8. Propuesta de diseño de celdas Grätzel de TiO₂ y ZnO.
- Figura 9. Estructura molecular de la clorofila.¹¹
- Figura 10. (a) estructura y (b) transporte de cargas en una CG convencional.⁴²
- Figura 11. Diagrama de bandas de energía de generación, separación y transporte de cargas en CG.
- Figura 12. a) Configuración electrónica del carbono, C. Configuración electrónica del C excitado y forma geométrica de los tipos de hibridación: b) hibridación sp³, c) sp² y d) sp.
- Figura 13. a) Representación esquemática de enlaces electrónicos entre átomos de C y b) diagrama de niveles de energía que muestran la formación de enlaces σ y π en la molécula de etileno (C₂H₄).
- Figura 14. Diagrama de bandas de energía de una celda solar orgánica con unión D-A.
- Figura 15. (a) Capa mesoporosa de TiO₂ sobre un sustrato y (b) transporte electrónico en la capa de TiO₂ inmersa en un electrolito.⁶³
- Figura 16. Método de solvo-precipitación para la obtención de capas de bloqueo de los óxidos.
- Figura 17. Sensibilización de foto-ánodos óxidos con colorante.
- Figura 18. Fabricación de contraelectrodo de grafito.
- Figura 19. Fabricación de electrolito de I⁻/I₃⁻.
- Figura 20. Fabricación y ensamblaje de celdas Grätzel.
- Figura 21. Síntesis de polvos de ZnO por método modificado de solvo-precipitación.
- Figura 22. Depósito de capa porosa por el método de Dr. Blade.
- Figura 23. Tratamiento superficial en soluciones de MgCl₂ a foto-ánodos de TiO₂ y ZnO y tratamiento térmico.

- Figura 24. Resultados de Raman de capas de bloqueo de a) TiO₂ y b) ZnO con y sin Mg.
- Figura 25. UV-Vis de capa de bloqueo de TiO₂ (a y b) y ZnO (c y d) con y sin Mg.
- Figura 26. Fotoluminiscencia de capas de bloqueo de a) TiO₂ y b) ZnO con y sin Mg.
- Figura 27. Caracterización microestructural de las capas de bloqueo de TiO₂ con y sin Mg.
- Figura 28. Caracterización microestructural de las capas de bloqueo de ZnO con y sin Mg.
- Figura 29. Curvas I-V de celdas Grätzel con capa de bloqueo de TiO₂ y ZnO.
- Figura 30. Raman de capas de bloqueo y porosa de TiO₂ y ZnO con TS con Mg y TT.
- Figura 31. UV-Vis de capas de bloqueo y porosa de TiO₂ (a-f) y ZnO (g-l) con TS con Mg y TT.
- Figura 32. Fotoluminiscencia de capa de bloqueo y porosa de TiO₂ y ZnO con TS con Mg y TT.
- Figura 33. Micrografías de capa de bloqueo y porosa de TiO₂ con TS con Mg y TT a 400 °C.
- Figura 34. Micrografías de capa de bloqueo y porosa de ZnO con TS con Mg y TT a 400 °C.
- Figura 35. Curva I-V de celda Grätzel con capa de bloqueo y porosa de a) TiO₂ y b) ZnO.
- Figura 36. Curvas I-V de CG de ZnO – arreglo ortogonal L9 de Taguchi.
- Figura 37. Comparación curvas I-V de CG de **ZnO** con diferentes parámetros de procesamiento.
- Figura 38. Principales efectos de los parámetros en la eficiencia de las celdas.
- Figura 39. Curvas I-V de CG de TiO₂ – arreglo ortogonal L9 de Taguchi.
- Figura 40. Comparación curvas I-V de CG de **TiO₂** con diferentes parámetros de procesamiento.
- Figura 41. Principales efectos de los parámetros en la eficiencia de las celdas.

Lista de tablas

- Tabla I. Comparativa de tecnologías fotovoltaica con respecto al $\$/m^2$, $\$/W$ y la η .
- Tabla II. Ventajas, desventajas y estado actual de tecnologías de celdas solares.
- Tabla III. Parámetros y niveles en el arreglo ortogonal L9 de Taguchi.
- Tabla IV. Diseño del arreglo Ortogonal L9 para la fabricación y la optimización de celdas.
- Tabla V. Resultado del experimento de celdas de ZnO con Mg incorporado superficialmente.
- Tabla VI. Varianza para la eficiencia de las celdas de ZnO con Mg incorporado superficialmente.
- Tabla VII. Resultado del experimento de celdas de TiO₂ con Mg incorporado superficialmente.
- Tabla VIII. Varianza para la eficiencia de las celdas de TiO₂ con Mg incorporado superficialmente.

5.3 Referencias

1. IEA, Share of cumulative power capacity by technology, 2010-2027, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/share-of-cumulative-power-capacity-by-technology-2010-2027>, IEA. Licence: CC BY 4.0
2. Green A. M., Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 9, 123-135 (2001)
3. Shockley W. y Queisser H. J., Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *Journal of Applied Physics* 32, 510 (1961)
4. (Best Research-Cell Efficiency Chart, NREL, 2024)
5. Schmid M., Revisiting the definition of solar cell generations, *Adv. Optical Mater.* 11, (2023)
6. Grätzel M. y Durrant J. R., Dye-sensitized mesoscopic solar cells, *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, 503-536, (2008)
7. He J. et al., Dye-sensitized nanostructured tandem cell-first demonstrated cell with a dye-sensitized photocathode, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62, 265-273, (2000)
8. Kumar B. A., Enhancing efficiency of TCO-less tandem dye sensitized solar cells by architecture optimization, tesis doctoral, Instituto de Tecnología Kyushu (2016)
9. Snaith H. J., Estimating the maximum attainable efficiency in dye-sensitized solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 20, 13-19, (2010)
10. Kokkonen M. et al., Advanced research trends in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A* 9, 10527, (2021)
11. Syafinar R. et al., Chlorophyll pigments as natural based dye for dye-sensitized solar cells (DSSC), *Energy Procedia* 79, 896-902, (2015)
12. P. Zanatta et al., The effect of titanium dioxide nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal method on the color and decay resistance of pinewood, *Maderas: Ciencia y tecnología*, 19, (2017)
13. D. Bharti and A. Bharati, Synthesis of ZnO nanoparticles using a hydrothermal method and a study its optical activity, *Luminescence* 32, 317-320, (2017)
14. V. Madurai et al., Size controlled synthesis of TiO₂ nanoparticles by modified solvothermal method towards effective photo catalytic and photovoltaic applications, *Materials Research Bulletin* 97, (2018)
15. R. S. Dubey, K. Venkata, and S. Singh, Experimental studies of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel and solvothermal routes for DSSCs applications, *Results in Physics* 14, (2019)
16. T. Ghostal et al., Synthesis of ZnO nanoparticles by solvothermal method and their ammonia sensing properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, (2009)
17. M. Hossein y R. Ceccato, Sol-Gel synthesis of TiO₂ nanocrystalline particles with enhanced surface area through the reverse micelle approach, *Advances in Materials Science and Engineering*, (2019)
18. G. Singh y S. P. Singh, Synthesis of zinc oxide by sol-gel method and to study its structural properties, *AIP conference proceedings* 2220, (2020)
19. S. Hajar et al., TiO₂ nanoparticles prepared by MOCVD: effect of temperature, flowrate, and precursor, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, (2012)
20. K. Ali et al., TiO₂ thin films transistor by atomic layer deposition, *Oxide-based Materials and Devices IV*, (2013)
21. J. Cai et al., A revisit to atomic layer deposition of zinc oxide using diethylzinc and water as precursors, *Journal of Material Science* 54, (2019)
22. Dang V. et al., Electrical and optical properties of TiO₂ thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition, *Phys. Status Solidi A* 211, (2014)
23. Byranvand M. M. et al., A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods, *JNS* 3, (2013)

24. S. Karupuchamy and J. Jeon, Synthesis of Nano-particles of TiO₂ by Simple Aqueous Route, *J. Oleo Sci.* 55, (2006)
25. R. Haridas et al., Indoor light-harvesting dye-sensitized solar cells surpassing 30% efficiency without co-sensitizers, *Mater. Adv.* 2, 7773-7787 (2021)
26. S. Biswas, H. Kim, Solar cells for indoor applications: Progress and development, *Polymers* 12, 1338 (2020)
27. B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353, 737-740 (1991)
28. Moser, J., Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch potische Sensibilisierung. *Monatshefte für Chemie* 8, 373 (1887)
29. Namba S. y Hishiki Y., Color sensitization of zinc oxide with cyanine dyes, *J. Phys. Chem.* 69, 774-779, (1965)
30. H. Gerischer, H. Tributsch, Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 72, 437-445 (1968)
31. Tsubomura H., Matsumura M., Nomura Y. and Amamiya T., Dye sensitized zinc oxide-aqueous electrolyte-platinum photocell, *Nature* 261, 402-403 (1976)
32. Anderson S., Constable E. C., Dare-Edwards M. P., Goodenough J. B., Hamnett A. and Seddon K. R., Chemical modification of a titanium(IV) oxide electrode to give stable dye sensitization without a supersensitizer, *Nature* 280, 571-573 (1979)
33. Dare-Edwards M. P., Goodenough J. B., Hamnett A., Seddon K. R. and Wright R. D., Sensitization of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 70, 285-298 (1980)
34. Dung D. H., Serpone N. and Grätzel M., Integrated systems for water cleavage by visible-light-sensitization of TiO₂ particles by surface derivatization with ruthenium complexes, *Helvetica Chim. Acta* 67, 1012-1018. (1984)
35. Desilvestro J., Grätzel M., Kavan L., Moser J. and Augustynski J., Highly efficient sensitization of titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 2988-2990 (1985)
36. Muñoz G. A. B. et al., Dye-sensitized solar cells strike back, *Chem. Soc. Rev.* 50, 12450-12550, (2021)
37. Cao Y. et al., direct contact of selective charge extraction layer enables high-efficiency molecular photovoltaics, *Joule* 2, 1-10, (2018)
38. D. Kumar, A short review on the advancement in the development of TiO₂ and ZnO based photo-anodes for the application of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Eng. Res. Express* 3 (2021)
39. R. Milan et al., Zinc phthalocyanines as light harvesters for SnO₂-based solar cells: a case study, *Sci. Rep.* 10, 1176 (2020)
40. P. Venkatachalam, K. Anandalakshmi, Organic dye sensitized TiO₂-Nb₂O₅ electron collecting bilayer photoanode for efficient power conversion in solar cells, *Optical Materials* 109, 110335 (2020)
41. A. K. Chandiran, M. Grätzel et al., Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells, *ACS Nano* 8, 3, 2261-2268 (2014)
42. Roose B. et al., Doping of TiO₂ for sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015)
43. Zhang Li et al., 13.6% efficient organic dye-sensitized solar cells by minimizing energy losses of the excited state, *ACS Energy Lett.* 4 (2019)
44. Muhammad Z. I., Syeda R. A. and Sana K., Progress in dye sensitized solar cell by incorporating natural photosensitizers, *Solar Energy* 181 (2019)
45. Gidea T. T. et al., Recombination study of dye sensitized solar cells with natural extracts, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019)
46. Sharma et al., Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status, *Nanoscale Research Letters* 13, 381 (2018)

47. Aimi M. Z. et al., Characteristics of dye-sensitized solar cells assembled from modified chitosan-based gel polymer electrolytes incorporated with potassium iodide, *Molecules* 25 (2020)
48. Haider I. et al., Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells, *materials* 12 (2019)
49. Hui Nan et al., studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell, *Optical materials* 73 (2017)
50. Hosseinneshad M. et al., Tandem organic dye-sensitized solar cells: looking for higher performance and durability, *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications* 31 (2018)
51. Michael Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* 414 (2001)
52. Julian B., Michael Grätzel et al., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* 499 (2013)
53. Hagfeldt A. and Michael Grätzel, molecular photovoltaics, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000)
54. Grätzel M. et al., Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B* 104, 2053-2059, (2000)
55. Karl W. Böer, Handbook of the physics of thin-film solar cells, 1st edn. (Springer Berlin, Heidelberg, 2013), pp. 105-147
56. Peter Würfel, Physics of solar cells: From principles to new concepts, 1st edn. (Wiley-VCH, 2005), pp. 37-79
57. Shinar J. y Shinar R., An overview of organic light-emitting diodes and their applications, *Comprehensive Nanoscience and Technology*, (2011)
58. Zhu Z., Guo Y. y Liu Y., Application of organic field-effect transistors in memory, *Materials Chemistry Frontiers* 10, (2020)
59. Hösel M., Angmo D. y Krebs F., Organic Solar Cells (OSCs), *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)electronic Devices*, (2013)
60. Alemán A. K., Study of charge carrier transport in organic semiconductors, Tesis doctoral, INAOE (2013)
61. Curry R., Ruda H., Luo J., Organic semiconductors for optoelectronics, 1st edn. (John Wiley and Sons Ltd, 2021), pp. 1-38
62. Tang C. W., 2-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183, (1986)
63. Bisquert J. y Fabregat F., Impedance Spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells, 1st edn. (EPFL Press, 2010) pp. 98
64. Moiz S. A. et al., Space charge-limited current model for polymers, *INTECH Conducting Polymers*, chapter 5, (2016)
65. A. Pandikumar, K. Jothivenkatachalam, K. B. Bhojanaa, *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, 1st edn. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2020), pp. 79-99
66. Abed C. et al., Transport mechanisms and dielectric features of Mg-doped ZnO nanocrystals for device applications, *Materials* 15, 2265, (2022)
67. Rani M. y Tripathi S. K., Electron transfer properties of organic dye sensitized ZnO and ZnO/TiO₂ photoanode for dye sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61, 97-107, (2016)
68. Azimah O. y Huda A., Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 149-157, (2014)
69. Mohamed M. A. et al., Investigation on the influence of thickness variation effect of TiO₂ films, spacer, and counter electrode for improved dye-sensitized solar cells performance, *Optik* 227, 166108, (2021)
70. Michaels H. et al., Dye-sensitized solar cells under ambient light powering machine learning: towards autonomous smart sensors for the internet of things, *Chem. Sci.* 11, 2895-2906, (2020)
71. Huang Y. et al., Hierarchical urchin-like CoSe₂/CoSeO₃ electrocatalysts for dye-sensitized solar cells: up to 19 % PCE under dim light illumination, *J. Mater. Chem. A* 7, 26089, (2019)

72. Liu I. et al., Highly electrocatalytic counter electrodes based on carbon black for cobalt(III)/(II) mediated dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A* 5, 240-249, (2017)
73. Ghufran S. et al., Printed single-walled carbon-nanotubes-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells with copper-based redox mediators, *Semicond. Sci. Technol.* 34, 105001, (2019)
74. Huang Y. et al., A Pt-free pristine monolithic carbon aerogel counter electrode for dye-sensitized solar cells: up to 20 % under dim light illumination, *Nanoscale* 11, 12507-12516, (2019)
75. Yella A. et al., Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, *Science* 334, 629-634, (2011)
76. Devadiga D. et al., dye-sensitized solar cell for indoor applications: A mini-review, *Journal of Electronic Materials* 50, 3187-3206, (2021)
77. Guo X. et al., Mg doping in nanosheet-based spherical structured ZnO photoanode for quasi-solid dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 4, 21294, (2014)
78. W. A. Dhafina, M. Z. Daud, H. Salleh, The sensitization effect of anthocyanin and chlorophyll dyes on optical and photovoltaic properties of zinc oxide based dye-sensitized solar cells, *Optik* 207, 163808 (2020)
79. Azimah O. et al., Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review, *Solar Energy* 207, 1088-1121, (2020)
80. Kim J. et al., Toward eco-friendly dye-sensitized solar cells (DSSCs): Natural dyes and aqueous electrolytes, *Energies* 15, 219, (2022)
81. Salimian J. et al., Impacts of paste preparation methods on the porous TiO₂ nanostructure properties and naturally dye-sensitized solar cells performance, *Journal of Materials Research and Technology* 18, 4816-4833 (2022)
82. Guoqi J. et al., 12.88 % efficiency in doctor-blade coated organic solar cells through optimizing the surface morphology of a ZnO cathode buffer layer, *J. Mater. Chem. A* 7, 212, (2019)
83. Singh P. et al., Progress on transition metal-doped ZnO nanoparticles and its application, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 17130-17163 (2019)
84. Ansari S. A. and Cho M. H. Highly Visible Light Responsive, Narrow Band gap TiO₂ Nanoparticles Modified by Elemental Red Phosphorus for Photocatalysis and Photoelectrochemical Applications. *Sci. Rep.* 6, (2016)
85. Das P. et al., A review on metallic ion and non-metal doped titania and zinc oxides photo-anodes for dye-sensitized solar cells, *Reviews in Advanced Sciences and Engineering* 4, 271-290, (2015)
86. Ur M. et al., Efficient dye-sensitized solar cells composed of nanostructural ZnO doped with Ti, *Catalysts* 9, 273, (2019)
87. Zhang C. et al., Charge recombination and band-edge shift in the dye-sensitized Mg²⁺-doped TiO₂ solar cells, *J. Phys. Chem C* 115, 16418-16424, (2011)
88. Kenji K. et al., Fabrication of a dye-sensitized solar cell containing a Mg-doped TiO₂ electrode and Br⁻/Br[•]-redox mediator with a high open-circuit photovoltage of 1.21 V, *Chem. Commun.* 49, 179, (2013)
89. Sriharan N. et al., Surface modification of TiO₂ nanorods with Mg doping for efficient photoelectrodes in dye sensitized solar cells, *Applied Surface Science* 585, 152719, (2022)
90. Dahlan D. et al., Photoelectrical process uplift in Mg-doped-TiO₂ photoanode of dye-sensitized solar cells, *Optical Materials* 133, 112976, (2022)
91. Rahmalia W. et al., Synthesis of Mg-doped TiO₂ using a hydrothermal method as photoanode on bixin-sensitized solar cell, *Journal Riset Kimia* 14, (2023)
92. Kyung S. et al., Effects of Mg salt-modified TiO₂ on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, *Current Applied Physics* 11, 131-135, (2010)

93. Peng T. et al., Enhanced energy conversion efficiency of M²⁺-modified mesoporous TiO₂ nanoparticles electrodes for dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 114, 22346-22351, (2010)
94. Huamán A. y Quintana M., Surface modification of TiO₂ nanostructured films by inserting Mg²⁺ ions applied to dye sensitized solar cells, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1143, (2018)
95. Raj C. et al., Magnesium doped ZnO nanoparticles embedded ZnO nanorod hybrid electrodes for dye sensitized solar cells, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 62, 453-459, (2012)
96. Raj C. et al., Banyan root structure Mg doped ZnO photoanode dye sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 117, 2600-2607, (2013)
97. Ringleb A. et al., Influence of Mg-doping on the characteristics of ZnO photoanodes in dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23, 8393-8402, (2021)
98. Ringleb A. et al., Harnessing the potential of porous ZnO photoanodes in dye-sensitized solar cells by atomic layer deposition of Mg-doped ZnO, *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 14825-14835, (2022)
99. Tributsch H. y Calvin M., Electrochemistry of excited molecules: photo-electrochemical reactions of chlorophylls, *Photochemistry and Photobiology* 14, 95-112, (1971)
100. Kamat V. et al., Photoelectrochemistry in particulate systems. Photosensitization of a TiO₂ semiconductor with a chlorophyll analogue, *J. Phys. Chem.* 90, 1389-1394, (1986)
101. Kay A. y Grätzel M., Artificial photosynthesis. 1 Photosensitization of TiO₂ solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins, *J. Phys. Chem.* 97, 6272-6277, (1993)
102. Wang X. et al., Fabrication of dye-sensitized solar cells using chlorophylls c1 and c2 and their oxidized form c1' and c2' from undaria pinnatifida (Wakame), *Chemical Physics Letters* 447, 79-85, (2007)
103. Kabir F. et al., stability study of natural green dye based DSSC, *Optik* 181, 458-464, (2018)
104. Anggraini R. et al., Dye sensitized solar cell (DSSC) with immersion time variation of working electrode on the dye of C4 plant chlorophyll of corn leaves (*Zea mays L.*), *AIP Conf. Proc.* 2217, (2020)
105. Batty S. A. et al., Innovative economic anthocyanin dye source for enhancing the performance of dye-sensitized solar cells, *Journal of Taibah University of Science* 16, 415-422, (2022)
106. Tena N. y Asuero A. G., Up-to-Date analysis of the extraction methods for anthocyanins: principles of the techniques, optimization, technical progress, and industrial application, *Antioxidants (Basel)* 11, 206, (2022)
107. Joshi P. et al., Characterization of carbon derived from candle by flame-soot method for counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Bibechana* 20, 205-212, (2023)
108. Kanakaraj R. y Sudakar C., Candle soot carbon nanoparticles as high-performance universal anode for M-ion (M= Li⁺, Na⁺ and K⁺) batteries, *Journal of Power Sources* 458, 228064, (2020)
109. Ohsaka T. et al., Raman spectrum of Anatase, TiO₂, *journal of raman spectroscopy* 7, 321-324 (1978)
110. Zhang W.F. et al., Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 912-916 (2000)
111. Liu X. and Coville N., A raman study of titanate nanotubes, *S. Afr. J. chem.* 58, 110-115 (2005)
112. Bansal J. et. al., Performance analysis of anomalous photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanoparticles [Cr(x)TiO₂(1-x)], *Applied Physics A* 126(5), (2020)
113. Saraf L. V. et al., of Synthesis nanophase TiO₂ by ion beam sputtering and cold condensation technique, *International Journal of Modern Physics B* 12, 2635-2647 (1998)
114. Pal M. et al., Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO₂:Eu nanophosphors, *Nanoscale Research Letters* 7, (2012)
115. Di J. et al., Synthesis and characterization of anatase TiO₂ microspheres self-assembled by ultrathin nanosheets, *Materials* 14, 2870 (2021)
116. Bhardwaj S. et al., Electrophoretic deposition of plasmonic nanocomposite for the fabrication of dye sensitized solar cells, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 55, 73-80 (2017)

117. Mahroug A. et al., Studies on structural, surface morphological, optical, luminescence and UV photodetection properties of sol-gel Mg-doped ZnO thin films, *Surface Review and Letters* 26, (2018)
118. Silambarasan M. et al., Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles, *Int. J. ChemTech Res.* 7(3), 1644-1650 (2015)
119. Schumn Marcel (2008), ZnO-based semiconductors studied by raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures, tesis doctoral, Julius-Maximilians Universität Würzburg
120. Tabib A. et al., Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: application to solar photocatalysis, *Applied Surface Science* 396, 1528-1538 (2017)
121. Deng Q. et al., Anatase TiO₂ quantum dots with a narrow band gap of 2.85 eV base on surface hydroxyl groups exhibiting significant photodegradation properties, *Eur JIC* 13, 1506-1510 (2018)
122. Hsu C. H., Chen L. C., and Zhang X., Effect of the Cu source on optical properties of CuZnO films deposited by ultrasonic spraying, *Materials* 7, 1261-1270 (2014)
123. Cross R. B. M., et al., A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires, *Nanotechnology* 16, 2188-2192 (2005)
124. Koyano M. et al., Photoluminescence and raman spectra of ZnO thin films by charged liquid cluster beam technique, *Phys. Stat. Sol.* 193, 125-131 (2002)
125. Mahalingam T. et al., Low temperature wet chemical synthesis of good optical quality vertically aligned crystalline ZnO nanorods, *Nanotechnology* 18, (2007)
126. Shinagawa T., Watase S., and Izaki M., Size-controllable growth of vertical ZnO nanorod arrays by a Pd-catalyzed chemical solution process, *Cryst. Growth Des.* 11, 5533-5539 (2011)
127. Lin B., Fu Z., and Jia Y., Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Appl. Phys. Lett.* 79, 943-945 (2001)
128. Singh V. P. and Chandana R., Passivation of native defects of ZnO by doping Mg detected through various spectroscopy techniques, *RSC Adv.* 5, (2015)
129. Athira K. et al., Synthesis and characterization of Mg doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications, *Materials Today: Proceedings* 33, 2321-2327 (2020)
130. Manaia E. B. et al., Surface modified Mg-doped ZnO QDs for biological imaging, *Eur. J. Nanomed.* 7, 109-120, (2015)
131. Zaine S. N. A. et al., Enhancement of charge transport of a dye-sensitized solar cell utilizing TiO₂ quantum dot photoelectrode film, *Coatings* 11, (2021)
132. Williams R. T. and Song K. S., The self-trapped exciton, *J. Phys. Chem. Solids* 51, 679-716 (1990)
133. Liu Y. and Claus R. O., Blue light emitting nanosized TiO₂ colloids, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5273-5274 (1997)
134. Challagulla S. et al., Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂, *Scientific Reports* 7, 8783, (2017)
135. Mamedov S., Characterization of TiO₂ nanopowders by raman spectroscopy, *Spectroscopy Supplements* 35, 41-49, (2020)
136. Khalid a. et al., Unmodified titanium dioxide nanoparticles as a potential contrast agent in photon emission computed tomography, *Crystals* 11, 171, (2021)
137. Pandey P. et al., Effects of annealing temperature optimization on the efficiency of ZnO nanoparticles photoanode based dye sensitized solar cells, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 28, 1537-1545, (2017)
138. Tang B. et al., Graphene modified TiO₂ composite photocatalysis: Mechanism, progress and perspective, *Nanomaterials* 105, (2018)
139. Biswas P. et al. Low temperature solution process-based defect-induce orange-red light emitting diode, *scientific reports* 5, 17961 (2015)

140. Sharma P. K. et al., Highly stabilized monodispersed citric acid capped ZnO:Cu nanoparticles: synthesis and characterization for their applications in white light generation from UV LEDs, IEEE Transactions on Nanotechnology 10, 163-169 (2011)
141. Tiwana P. et al., Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells, ACS Nano 5, 5158-5166, (2011)