



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Síntesis de películas delgadas de TiO_2 con incorporación de metales de transición (Ni y Cr) para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas

TESIS

para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Juan Carlos Solís Cortazar

Director:

Dr. Erik Ramírez Morales

Cunduacán, Tabasco, México.

Septiembre de 2017



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura

DIRECCIÓN

OFICIO DAIA/1856/2017
FECHA: 18 de Agosto 2017
ASUNTO: Autorización de impresión definitiva

C. ING. JUAN CARLOS SOLIS CORTAZAR
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis

"SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 CON INCORPORACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN (Ni y Cr) PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS",

para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería y en el cual el Dr. Erik Ramírez Morales funge como Director de Tesis.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES
DIRECTOR



C.c.p. Archivo

DR'CBT/Dr.JBF/apl***



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**

COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 14 de Julio de 2017

MEM/MCI/016/2017

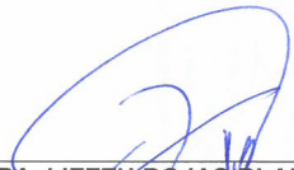
PARA: DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRIA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

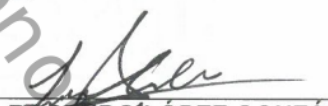
"SINTESIS DE PELICULAS DELGADAS DE TiO_2 CON INCORPORACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN (Ni y Cr) PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS"

Desarrollado por el C. **ING. JUAN CARLOS SOLIS CORTAZAR** de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN SINODAL



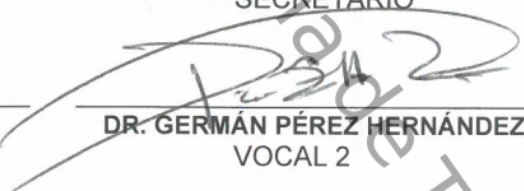
DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
PRESIDENTE



DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
SECRETARIO



DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
VOCAL 1



DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
VOCAL 2



DR. JUAN GABRIEL ÁLVAREZ RAMÍREZ
VOCAL 3

c.c.p. Archivo

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente documento a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Síntesis de películas delgadas de TiO_2 con incorporación de metales de transición (Ni y Cr) para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro, autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 2 días del mes de septiembre del año 2017.

AUTORIZÓ



Juan Carlos Solís Cortazar

AGREDECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo financiero otorgado para cursar mi estudio de posgrado.

A los proyectos SEP-CONACYT-239590, PRODEP UJAT-PTC-253 Y PRODEP-UJAT-254.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por beneficiarme con la oportunidad de superarme académicamente.

A la Universidad Politécnica de Chiapas por abrirme las puertas para trabajar en sus instalaciones, a sus alumnos y profesores.

Al Dr. Erik Ramírez Morales porque me ha mostrado el camino a seguir en el campo de la investigación, por sus enseñanzas y su valiosa amistad.

A la Dra. Lizeth Rojas Blanco por sus especiales atenciones en el trayecto del posgrado.

Al. Dr. Rosendo López González por la orientación, motivación y apoyo que me brindó en el transcurso de mi formación.

Al Dr. Ildefonso Zamudio Torres, el Dr. Germán Pérez Hernández y el Dr. Juan Gabriel Álvarez Ramírez por compartirme siempre sus valiosos conocimientos.

A mis compañeros de trabajo por su gran ayuda que me aportaron en el desarrollo de mi proyecto.

A mis padres y hermanos porque no hay días que yo este fuera de sus corazones y el impulso que me dan.

Infinitamente a Dios, porque simplemente me ha dado todo.

DEDICATORIA

A mi esposa, Madeleiny.

Porque siempre está su sonrisa para darme alegría,
siempre están sus palabras para darme fuerzas
siempre están sus brazos para cobijarme y
siempre está su corazón para amarme.

Gracias

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CONTENIDO

Resumen	6
Abstract	7
CAPÍTULO I. Introducción	8
1.1. Introducción.....	8
1.2. Objetivos.....	12
1.2.1. Objetivo General.....	12
1.2.2. Objetivos Específicos.....	12
CAPÍTULO II. Marco teórico	13
2.1. Física de semiconductores.....	13
2.1.1. Estructura cristalina.....	13
2.1.2. Semiconductores intrínsecos.....	16
2.1.3. Semiconductores extrínsecos.....	18
2.1.4. Teoría de bandas.....	22
2.2. Celdas solares.....	25
2.3. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	28
2.4. Proceso Sol-Gel.....	30
2.5. Técnica de depósito dip-coating.....	31
2.6. Técnicas de caracterización.....	32
2.6.1. Difracción de rayos X (XRD).....	33
2.6.2. Espectroscopia Raman.....	35
2.6.3. Espectroscopia ultravioleta visible (uv-vis).....	37
2.6.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	39
2.6.5. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	41
2.6.6. Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	42
2.6.7. Evaluación fotoelectroquímica.....	44
CAPÍTULO III. Desarrollo experimental	45
3.1. Obtención de películas delgadas de TiO ₂ y TiO ₂ :M ⁺	45
3.1.1. Síntesis: Sol-Gel.....	45
3.1.2. Técnica de depósito: Dip-Coating.....	47
3.2. Configuración para la evaluación fotoelectroquímica de las películas delgadas.....	48

CAPÍTULO IV. Análisis de resultados y discusión	50
4.1. Difracción de rayos X (XRD)	50
4.2. Espectroscopia Raman	53
4.3. Espectroscopia ultravioleta visible (uv-vis)	55
4.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	59
4.5. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	61
4.6. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	64
4.7. Evaluación fotoelectroquímica	66
CAPÍTULO V. Conclusión	69
Perspectivas	70
Referencias	71
Anexos	78
A1. Medición de espesor de película	78
A2. Cálculo de brecha de energía	79

Índice de figuras

Figura 1.1. Principio de operación de una DSSC.....	10
Figura 2.1. Redes espaciales: a) red espacial de un sólido cristalino ideal y b) celda unitaria mostrando las contantes de red.....	13
Figura 2.2. Las 14 celdas unitarias de Bravais.....	15
Figura 2.3. Estructura del cristal cúbico del diamante.....	16
Figura 2.4. Representación bidimensional de la red cubica de diamante del Si o el Ge que muestra los núcleos de iones positivos y los electrones de valencia.	17
Figura 2.5. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor elemental intrínseco como el silicio puro.....	18
Figura 2.6. a) La adición de un átomo de impureza de fósforo a la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado el electrón de exceso se vuelve conductivo y es atraído a la terminal positiva del circuito eléctrico.....	19
Figura 2.7. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo n.....	20
Figura 2.8. a) La adición de un átomo de impurezas de boro en la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado.	21
Figura 2.9. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor extrínseco tipo p.....	22
Figura 2.10. Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1s, 2s y 2p se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3s y 3p se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados.	23
Figura 2.11. Corte transversal de un cristal metálico. Cada carga positiva representa el núcleo y los electrones internos de un átomo metálico. El área gris que rodea los iones metálicos positivos indica la densidad móvil de electrones.	23
Figura 2.12. Bandas de energía de un metal, un semiconductor y un aislante.....	24
Figura 2.13. Diagrama de enlace de orbital molecular del TiO_2 anatasa.....	24
Figura 2.14. Principio de funcionamiento de una DSSC basada en TiO_2	27
Figura 2.15. Estructura cristalina de a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.....	29
Figura 2.16. a) rutas del proceso sol-gel, b) esquema de densificación de una película.....	31
Figura 2.17. Diagrama de la técnica de depósito dip-coating.	32
Figura 2.18. Representación, en el átomo de Bohr, de algunas de las transiciones responsables de la emisión de rayos X.	33
Figura 2.19. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.....	34

Figura 2.20. Dispersión Rayleigh y Raman. Diagrama de energía: las flechas de puntos indican todo el recorrido durante la transición y flechas continuas representan la transición neta.	36
Figura 2.21. Solución absorbente de concentración C.	37
Figura 2.22. a) Instrumento de haz sencillo, b) Instrumento de doble haz.....	39
Figura 2.23. Diagrama del diseño básico de un microscopio electrónico de barrido.....	40
Figura 2.24. Esquema de la disposición del sistema de lentes de un microscopio electrónico de transmisión.	41
Figura 2.25. Principio de funcionamiento y componentes principales de un AFM.....	43
Figura 3.1. Adición de la solución B en la solución A por goteo.....	46
Figura 3.2. Representación de la técnica de depósito dip-coating.....	48
Figura 3.3. Representación esquemática de la evaluación fotoelectroquímica.....	49
Figura 4.1. Difracción de Rayos X de las películas de TiO_2 y TiO_2 con incorporación de níquel.....	51
Figura 4.2. Difracción de Rayos X de las películas de TiO_2 y TiO_2 con incorporación de cromo.....	51
Figura 4.3. Tamaño de cristal de TiO_2 y Ni:TiO_2	53
Figura 4.4. Tamaño de cristal de TiO_2 y Cr:TiO_2	53
Figura 4.5. Espectros Raman de Ni:TiO_2	54
Figura 4.6. Espectros Raman de Cr:TiO_2	54
Figura 4.7. Transmitancia de las películas de TiO_2 y Ni: TiO_2 . Banda de energía del TiO_2	55
Figura 4.8. Transmitancia de las películas de TiO_2 y Cr: TiO_2 . Banda de energía de 0.2% Cr-TiO_{2-2}	56
Figura 4.9. Gráficas de Tauc de a) 0.2% Ni:TiO_2 , b) 0.5 % Ni: TiO_2 , c) 1.0 % Ni: TiO_2 , d) 0.2 % Cr: TiO_2 , e) 0.5 % Cr: TiO_2 y f) 1.0 % Cr: TiO_2	57
Figura 4.10. Variación de la banda de energía respecto a la concentración de níquel en el TiO_2	57
Figura 4.11. Variación de la banda de energía respecto a la concentración de cromo en el TiO_2	58
Figura 4.12. Transición entre bandas de energía de a) NiO-TiO_2 y 1% peso Cr:TiO_2	59
Figura 4.13. Análisis Elemental EDS. a) TiO_2 puro, b) 0.2% Ni:TiO_2 , c) 0.5% Ni:TiO_2 and d) 1.0% Ni:TiO_2	60

Figura 4.14. Análisis Elemental EDS. a) 0.2% Cr:TiO ₂ , b) 0.5% Cr:TiO ₂ , c) 1.0% Cr:TiO ₂ ...	60
Figura 4.15. Representación del análisis EDS en películas de TiO ₂ :M ⁺	61
Figura 4.16. Micrografía de HRTEM de TiO ₂	62
Figura 4.17. Micrografía de HRTEM de 1% Ni:TiO ₂	63
Figura 4.18. Micrografía de HRTEM de 1% Cr:TiO ₂	63
Figura 4.19. Imagen AFM de TiO ₂	64
Figura 4.20. Imágenes 3D AFM de películas de TiO ₂ con Ni y Cr.....	65
Figura 4.21. Gráficas I vs t de TiO ₂ y Ni:TiO ₂	67
Figura 4.22. Gráficas I vs t de TiO ₂ y Cr:TiO ₂	68
Figura 4.23. Gráficas I vs t de TiO ₂ , 1% Ni:TiO ₂ y 1% Cr:TiO ₂	68

Índice de tablas

Tabla 2.1. Clasificación de redes espaciales para sistemas cristalinos.....	14
Tabla 2.2. Parámetros de red y band gap de las fases de TiO ₂	29
Tabla 3.1. Reactivos utilizados en la síntesis de TiO ₂ y TiO ₂ :M ⁺	45
Tabla 3.2. Masa de precursor utilizada para cada solución B de acuerdo al porcentaje de metal a incorporar.....	47
Tabla 4.1. Rugosidad de las películas de TiO ₂ , Ni:TiO ₂ y Cr:TiO ₂	65

Resumen

Se sintetizaron películas delgadas de TiO_2 (óxido de titanio), $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ (0.2, 0.5 y 1 % peso de níquel) y $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ (0.2, 0.5 y 1 % peso cromo) por el método de sol-gel y fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de dip-coating. Como precursores se utilizó, para Ti, tetrabutoóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, para Ni, nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y para Cr, nitrato de cromo nonahidratado $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Como solvente se utilizó etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), ácido clorhídrico (HCl) como catalizador y agua (H_2O) como agente de hidrólisis. La formación de la solución sol se llevó a cabo a temperatura ambiente. Las películas fueron depositadas y posteriormente llevadas a un tratamiento térmico a 550°C por una hora.

Las películas de TiO_2 , $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ y $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ se caracterizaron por difracción de rayos X y microscopía Raman, los resultados indicaron presente la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase anatasa de TiO_2 . El tamaño de cristalito de TiO_2 disminuyó con la incorporación de iones Ni^{2+} y Cr^{3+} . La transmitancia de las películas fue medida espectrofotometría ultravioleta-visible. Utilizando el modelo de Tauc se calcularon las brechas de energía las cuales en películas con Ni^{2+} aumentó respecto a TiO_2 y con Cr^{3+} en 0.2 y 0.5 % se mantuvo y disminuyó con 1%. El análisis por espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS) no detectó presencias de impurezas relacionadas con Ni o Cr. Por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se calculó la distancia interplanar de las redes y se comprobó la presencia de Ni y Cr metálicos. La rugosidad de las películas no varió significativamente con la incorporación de iones Ni^{2+} y Cr^{3+} de acuerdo con los resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica (AFM). Se realizó una cronoamperometría a las películas con ausencia y presencia de luz ultravioleta y visible para conocer la fotorrespuesta de los materiales, los resultados señalan que esta propiedad depende de la superficie de la película. La incorporación de iones Ni^{2+} en el TiO_2 fue en la superficie en forma de NiO y Ni metálico, el Cr^{3+} se incorporó también en la superficie en su forma metálica.

Abstract

Thin films of TiO_2 (titanium oxide), $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ (0.2, 0.5 y 1 wt%) and $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ (0.2, 0.5 y 1 wt%) were synthesized by the sol-gel method and deposited on glass substrates by dip-coating technique. For Ti, titanium tetrabutoxide $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ for Ni, nickel nitrate hexahydrate $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ and for Cr, chromium nitrate nonahydrate $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were used as precursors. Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) as the solvent, hydrochloric acid (HCl) as the catalyst and water (H_2O) as a hydrolysis agent were used. The formation of the sol solution was carried out at room temperature. The films were deposited and then heated to 550°C for one hour.

The TiO_2 , $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ and $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ films were characterized by X-ray diffraction and Raman microscopy, the results indicated the body-centered tetragonal crystal structure of the anatase phase of TiO_2 . The crystallite size of TiO_2 decreased with the incorporation of Ni^{2+} and Cr^{3+} ions. The transmittance of the films was measured ultraviolet-visible spectrophotometry. Using the Tauc's plot the energy gaps were calculated which in films with Ni^{2+} increased relative to TiO_2 and with Cr^{3+} in 0.2 and 0.5% was maintained and decreased with 1%. The X-Ray dispersive energy spectroscopy (EDS) analysis did not detect presence of impurities related to Ni or Cr. Transmission electron microscopy (TEM) calculated the interplanar distance of the network and verified the presence of metallic Ni and Cr. The roughness of the films did not change significantly with the incorporation of Ni^{2+} and Cr^{3+} ions according to the results obtained by atomic force microscopy (AFM). A chronoamperometry was performed on films with absence and presence of ultraviolet and visible light to know the photoreponse of the materials, the results indicate that this property depends on the surface of the film. The incorporation of Ni^{2+} ions into the TiO_2 was on the surface in the form of NiO and Ni metal, Cr^{3+} was also incorporated into the surface in its metallic form.

CAPÍTULO I. Introducción

1.1. Introducción

Hoy en día la tasa de crecimiento poblacional va en aumento, así como el desarrollo tecnológico y económico, esto da lugar a una preocupación en los seres humanos por los graves problemas ambientales que se derivan por altos consumos de combustibles fósiles y la falta de estos recursos energéticos. La quema de combustibles fósiles está causando una serie de problemas ambientales, como el cambio climático, el calentamiento global y la contaminación del aire. Es por esta razón que existe una necesidad e interés de desarrollar tecnologías con el uso de energías renovables para la generación de energía, de esta forma hacer frente a los retos ambientales que se plantean en el suministro de energía a millones de personas en todo el mundo [1]. Dentro de las fuentes de energía renovables están la energía eólica, de biomasa, hidroeléctrica y solar. Esta última está disponible en abundancia en la mayor parte del mundo y es bastante amigable con el medio ambiente, sin embargo, no toda es aprovechada. La energía solar se divide principalmente en dos tipos: energía solar fototérmica y energía solar fotovoltaica, la energía solar fototérmica es la que aprovecha la radiación solar para el calentamiento de agua, aire, secado de materiales, etc., y la energía solar fotovoltaica es la que utiliza la radiación solar para generar electricidad a través de celdas solares [2]. Este tipo de energía se está convirtiendo en una opción para la generación de energía eléctrica a menor costo [3]. Algunas de las ventajas de las celdas solares son la abundante fuente de energía solar, el principio de funcionamiento no es peligroso, no emiten dióxido de carbono durante su operación y los sistemas de instalación son fácilmente aplicables en cualquier lugar, incluso en zonas remotas [4].

En la década de los sesenta, Chapin y Fuller descubrieron el principio de la conversión energética de la luz solar en electricidad (fotovoltaica), dominada por la tecnología de fabricación de celdas solares de silicio (Si) llamada primera generación. Impulsada por el precio cada vez más alto de las materias primas para

las celdas solares de silicio, viene entonces, la tecnología de segunda generación que está dominada por una capa delgada (película delgada), entre otras, las celdas solares de CdTe y CuInSe₂ [5]. Con el desarrollo de la tecnología emergieron las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cells), que son un tipo de celda solar de tercera generación y son rentables debido a los materiales económicos de los que se componen y su proceso de fabricación simple. La invención de la DSSC se acredita a O'Regan y Grätzel, quienes construyeron las primeras celdas solares nanocristalinas sensibilizadas por colorante alcanzando una eficiencia de conversión de 7.1 %. Desde entonces, se ha despertado el interés por la investigación en estas celdas que han logrado reportar una eficiencia de conversión de 13 % [6]. Una DSSC consiste en un sustrato de vidrio conductor, un semiconductor de banda ancha (generalmente una película de óxido de titanio TiO₂ depositada sobre el vidrio conductor [7]), un colorante sensibilizador anclado a la superficie de la película, un par electrolito y un sustrato de vidrio conductor revestido de platino como contraelectrodo. El principio de operación de una DSSC es el siguiente: I) el colorante pasa al estado excitado cuando captura la luz visible ($h\nu$) en el rango coincidente con su banda de absorción, II) el colorante inyecta electrones en la banda de conducción del semiconductor, quedando así positivamente cargado, III) Los electrones inyectados en la banda de conducción del semiconductor **viajan por la red nanocristalina hasta encontrar el sustrato conductor por donde acceden al circuito externo. Por otro lado, IV) el colorante vuelve a su estado original tomando electrones de los iones presentes en el electrolito y V) éstos últimos se regeneran a su vez en el contraelectrodo, reacción catalizada por la presencia de un recubrimiento de platino en el ánodo, cerrándose así el circuito, la Figura 1.1 muestra un esquema de este principio de operación [8, 9].**

El dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los óxidos semiconductores más utilizados en aplicaciones industriales, estando presente en protectores solares, pinturas, ungüentos, pastas dentífricas, sensores, cerámicas, etc. En particular, es adecuada para aplicaciones fotovoltaicas tales como en celdas DSSC por estabilidad contra

la fotocorrosión y la corrosión química a temperatura ambiente, no es tóxico y es fotoactivo [10-13].

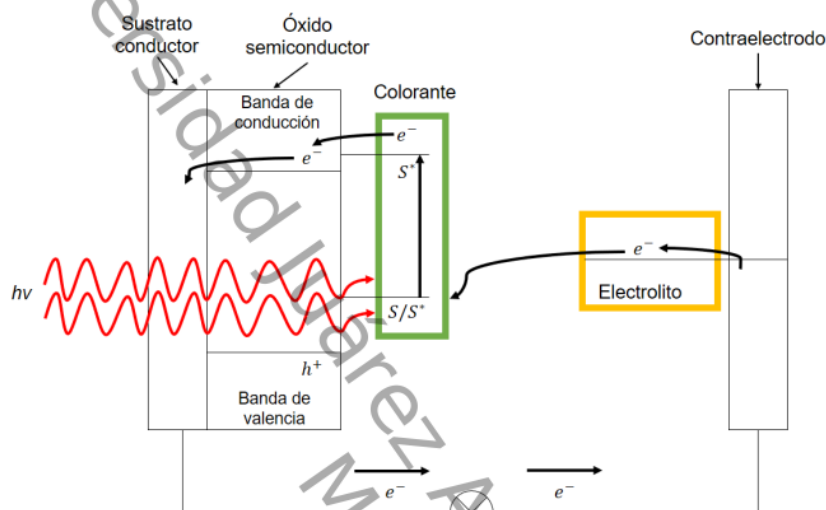


Figura 1.1. Principio de operación de una DSSC.

El TiO_2 tiene tres tipos de estructura diferentes; rutilo, anatasa y brookita, todas estas formas cristalinas de TiO_2 se presentan en la naturaleza como minerales [14]. El TiO_2 nanoestructurado desempeña un papel importante en las celdas DSSC y estudios previos realizados sobre esta aplicación específica demostraron que la forma cristalina más eficiente es la anatasa [10]. Sin embargo, el TiO_2 en fase anatasa por poseer una banda prohibida relativamente ancha (3.2 eV) da lugar al fenómeno de recombinación de pares electrón-hueco la cual provoca poca eficiencia en conversión de radiación solar a energía eléctrica. Se han realizado investigaciones en la incorporación de metales de transición en TiO_2 con el fin de contrarrestar el fenómeno de recombinación y mejorar la fotosensibilidad [15, 16]. Los radios iónicos del Ti^{4+} , Ni^{2+} y Cr^{3+} son 0.745, 0.830 y 0.755 Å, respectivamente, como son cercanos existe la posibilidad de que los iones Ni^{2+} o Cr^{3+} ocupen algunos de los sitios de la red de TiO_2 , formando una solución de níquel-titanio o cromo-

titanio sólido [17]. En este trabajo se incorporaron iones Ni^{2+} en TiO_2 porque tiene la capacidad de modificar propiedades estructurales y mejorar propiedades eléctricas en la matriz de TiO_2 [18, 19], y también iones Cr^{3+} , los cuales son demandados debido a su prometedora mejora de fotorrespuesta del TiO_2 en el intervalo de longitud de onda visible, ya que generan bandas estrechas localizadas en la brecha de energía del TiO_2 por lo que ésta se reduce [20, 21].

Existen diversos métodos para la síntesis de TiO_2 como son: método hidrotérmico, por microondas, Sol-Gel, etc. El método de Sol-Gel es predominante porque posee ventajas sobre los otros, como son: simplicidad, bajo costo, bajas temperaturas, la aplicación de preparar películas sobre sustratos y alta pureza [22-24]. De la misma manera existen varias técnicas de depósito de películas, algunas son: Doctor Blade, electrodeposición, spray coating, spin-coating y dip-coating. Ésta última técnica tiene bajo costo, ofrece películas finas uniformes, homogéneas y cristalinas con espesor controlado, lo que la convierte en la mejor opción [25, 26].

En este trabajo se presentan los resultados de las caracterizaciones estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas delgadas de TiO_2 , $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ y $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ sintetizadas por el método de Sol-Gel y depositadas por la técnica de dip-coating así como el análisis de resultados desde el punto de vista de aplicación como fotoánodo en una celda solar sensibilizada con colorante.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Sintetizar TiO_2 nanoestructurado por método de sol-gel con la incorporación de metales de transición (Cr y Ni) y analizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímica de estos materiales aplicables a una celda solar sensibilizada.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Obtener películas de TiO_2 fase anatasa por la ruta sol-gel.
- Analizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímica de las películas sintetizadas de TiO_2 .
- Obtener películas de TiO_2 fase anatasa con incorporación de metales de transición (Ni y Cr) por la ruta sol-gel.
- Analizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímica de las películas sintetizadas de TiO_2 con incorporación de metales de transición (Ni y Cr).

CAPÍTULO II. Marco teórico

2.1. Física de semiconductores

2.1.1. Estructura cristalina

La estructura física de los materiales sólidos de importancia en ingeniería depende principalmente del ordenamiento de los átomos, iones o moléculas que constituyen el sólido, y de las fuerzas de enlaces entre ellos. Si los átomos o iones de un sólido están ordenados de acuerdo con un patrón que se repite en el espacio, forman un sólido que tiene un orden de largo alcance al cual se le llama sólido cristalino o material cristalino.

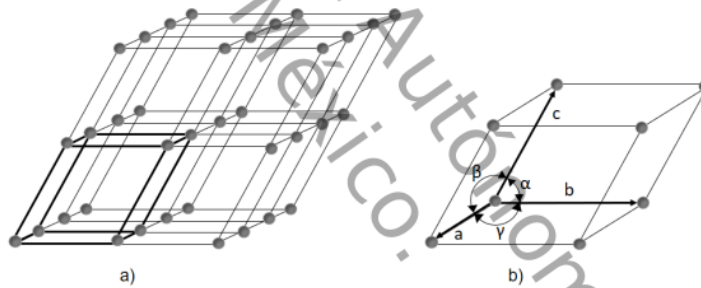


Figura 2.1. Redes espaciales: a) red espacial de un sólido cristalino ideal y b) celda unitaria mostrando las contantes de red.

El ordenamiento atómico en los sólidos cristalinos se puede describir representando a los átomos en los puntos de intersección de una red tridimensional. Esta red se llama red espacial (Figura 2.1a) y puede describirse como un ordenamiento tridimensional infinito de puntos. Cada punto en la red espacial tiene un entorno idéntico. Cada red espacial puede describirse especificando la posición de los átomos en una celda unitaria repetitiva, como la que se muestra en la Figura 2.1b. Un grupo de átomos organizados en una disposición determinada en relación unos con otros y asociados con puntos en la red constituye una base. La estructura del

crystal podría ser entonces definida como la colección de redes espaciales y bases. El tamaño y forma de una celda puede describirse por tres vectores de la red a , b y c , con origen en un vértice de la celda unitaria. Las longitudes axiales a , b y c y los ángulos interaxiales α , β y γ son las constantes de la red de la celda unitaria.

Asignando los valores específicos para los valores axiales y ángulos interaxiales, se pueden construir celdas unitarias de diferentes tipos. Los cristalografos han demostrado que tan solo se necesitan siete tipos diferentes de celdas unitarias para crear todas las redes. Estos sistemas cristalinos se detallan en la Tabla 2.1 [27].

Tabla 2.1. Clasificación de redes espaciales para sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Longitudes axiales y ángulos interaxiales	Redes espaciales
Cúbico	Tres ejes iguales en ángulos rectos $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico sencillo Cúbico centrado en el cuerpo Cúbico centrado en las caras
Tetragonal	Tres ejes en ángulos rectos, dos iguales $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal sencillo Tetragonal centrado en el cuerpo
Ortorrómbico	Tres ejes distintos en ángulos rectos $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico sencillo Ortorrómbico centrado en el cuerpo Ortorrómbico centrado en las bases Ortorrómbico centrado en las caras
Romboédrico	Tres ejes iguales, inclinados por igual $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico sencillo
Hexagonal	Dos ejes iguales a 120° y un tercero $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Hexagonal sencillo
Monoclínico	Tres ejes distintos, dos de ellos no forman ángulo recto $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico sencillo Monoclínico centrado en las bases
Triclínico	Tres ejes iguales con distinta inclinación y ninguno en ángulo recto $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico sencillo

Muchos de los siete sistemas cristalinos tienen variaciones de la celda unitaria básica. A. J. Bravais (*August Bravais, 1811-1863. Cristalógrafo francés que estableció los 14 posibles ordenamientos de puntos en el espacio*) demostró que con 14 celdas unitarias estándar se pueden describir todas las redes posibles. Estas redes de Bravais se presentan en la Figura 2.2 [28].

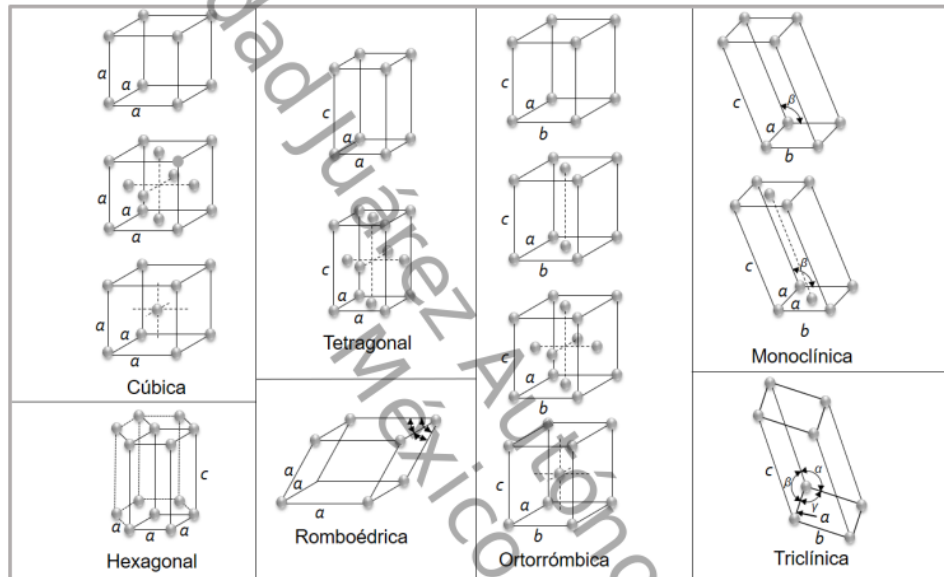


Figura 2.2. Las 14 celdas unitarias de Bravais.

2 Existen cuatro tipos básicos de celdas unitarias: 1) sencilla, 2) centrada en el cuerpo, 3) centrada en las caras y 4) centrada en las bases. En el sistema cúbico hay tres tipos de celdas unitarias: cúbica sencilla, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras. En el sistema ortorrómbico se encuentran los cuatro tipos. En el sistema tetragonal existen sólo dos: simple y centrado en el cuerpo. La celda unitaria tetragonal centrada en las caras no existe, pero se puede construir con cuatro celdas unitarias tetragonales centradas en el cuerpo. El sistema monoclínico tiene celdas unitarias simples y centradas en la base, y los sistemas romboédrico, hexagonal y triclínico tienen sólo celdas unitarias simples.

Los metales más comunes presentan tres estructuras cristalinas primarias: cúbica centrada en el cuerpo (bcc), cubica centrada en las caras (fcc) y hexagonal compacta (hcp). Los compuestos cerámicos, que tienen una amplia variedad de composiciones químicas, presentan igualmente una amplia variedad de estructuras cristalinas. En el caso de los polímeros, su forma elaborada en que sus cadenas se doblan para obtener un modelo repetitivo da lugar a dos efectos: 1) la estructura cristalina resultante es relativamente compleja y 2) la mayoría de los polímeros comerciales son solo parcialmente cristalinos. Los semiconductores elementales, como el silicio (Si) y el germanio (Ge), poseen la estructura cubica del diamante, una modificación de la red de Bravais fcc con dos átomos asociados a cada punto reticular, mientras que los compuestos semiconductores tienen estructuras cristalinas similares a la de los compuestos cerámicos más sencillos [29].

2.1.2. Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores son materiales cuyas conductividades eléctricas están entre las de metales altamente conductores y aisladores con una conducción pobre. Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos, los cuales se describen a continuación.

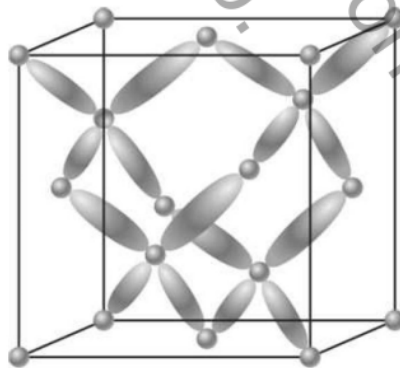


Figura 2.3. Estructura del cristal cúbico del diamante.

1

Los semiconductores intrínsecos son semiconductores puros cuya conductividad eléctrica se determina mediante sus propiedades conductivas inherentes. El silicio

y el germanio puros elementales son materiales semiconductores intrínsecos. Estos elementos, que están en el grupo IV A en la tabla periódica, tienen la estructura cúbica de diamante con enlaces covalentes altamente direccionales (Figura 2.3). En esta estructura cada átomo de silicio aporta cuatro electrones de valencia.

La conductividad eléctrica en semiconductores puros tales como Si y Ge se describe de manera cualitativa considerando las representaciones graficas bidimensionales de la red cristalina cubica de diamante que se muestra en la Figura 2.4. Los círculos en esta ilustración representan a los núcleos de iones positivos de los átomos de Si o Ge, y los pares de unión de líneas indican electrones de valencia de enlace. Los electrones de enlace son incapaces de moverse a través de la retícula cristalina y por ello de conducir electricidad a menos que se proporcione energía suficiente para excitarlos desde sus posiciones de enlace. Cuando se suministra una cantidad crítica de energía a un electrón de valencia para excitarlo más allá de su posición de enlace, éste se vuelve un electrón de conducción libre y deja detrás de él un "hueco" cargado positivamente en la red de cristal (Figura 2.4).

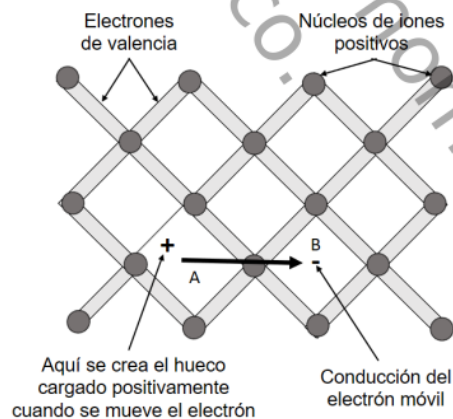


Figura 2.4. Representación bidimensional de la red cubica de diamante del Si o el Ge que muestra los núcleos de iones positivos y los electrones de valencia.

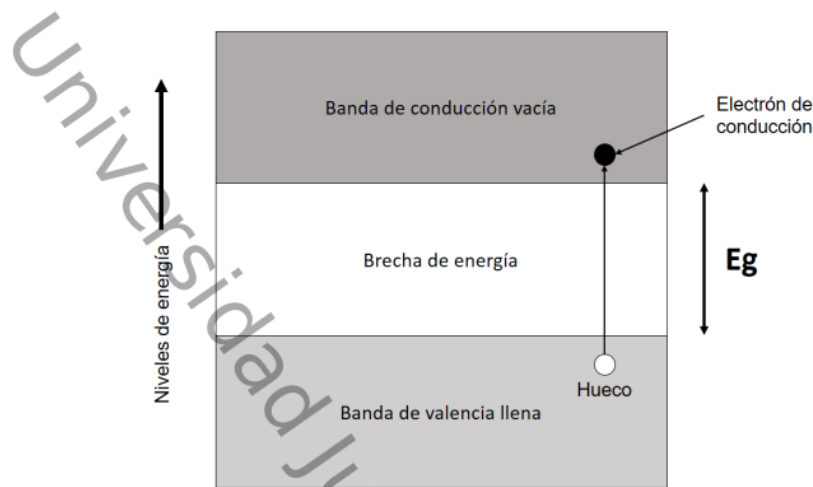


Figura 2.5. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor elemental intrínseco como el silicio puro.

En el diagrama de bandas de energía para semiconductores elementales intrínsecos, los electrones de valencia de enlace del cristal ligados en forma covalente ocupan los niveles de energía en la banda de valencia inferior (Figura 2.5). Cuando un electrón se excita a través de la brecha de energía en la banda de conducción, se crean dos portadores de carga, un electrón cargado negativamente y un hueco cargado positivamente. Ambos, electrones y huecos llevan corriente eléctrica [28].

2.1.3. Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son soluciones sólidas sustitucionales muy diluidas en las cuales los átomos de impureza del soluto tienen diferentes características de valencia respecto a la red atómica del disolvente. Las concentraciones de los átomos de impurezas agregados en estos semiconductores suelen encontrarse en el intervalo de 100 a 1 000 partes por millón.

Semiconductores extrínsecos tipo n (tipo negativo)

Se muestra en la Figura 2.6a el modelo de enlace covalente bidimensional para la red cristalina de silicio. Si un átomo de impureza de un elemento del grupo V-A, tal como el fósforo sustituye al átomo de silicio, que es un elemento del grupo IV-A,

existirá un exceso de electrones por arriba de los cuatro que se necesitan para el enlace covalente tetraédrico en la red de silicio. Cuando está bajo la acción de un campo eléctrico, el electrón adicional se vuelve un electrón libre disponible para la conducción y el restante átomo de fósforo se ioniza y adquiere una carga positiva (Figura 2.6b).

Los átomos de impureza del grupo V-A como el P, As y el Sb cuando se agregan al silicio o al germanio, proporcionan electrones que se ionizan con facilidad para la conducción eléctrica. Puesto que estos átomos de impureza del grupo V-A donan electrones de conducción cuando están presentes en cristales de silicio o germanio, reciben el nombre de átomos de impurezas donadores. Los semiconductores de silicio o germanio que contienen átomos de impurezas del grupo V reciben el nombre de semiconductores extrínsecos tipo n (tipo negativo) puesto que la mayoría de los portadores de carga son electrones.

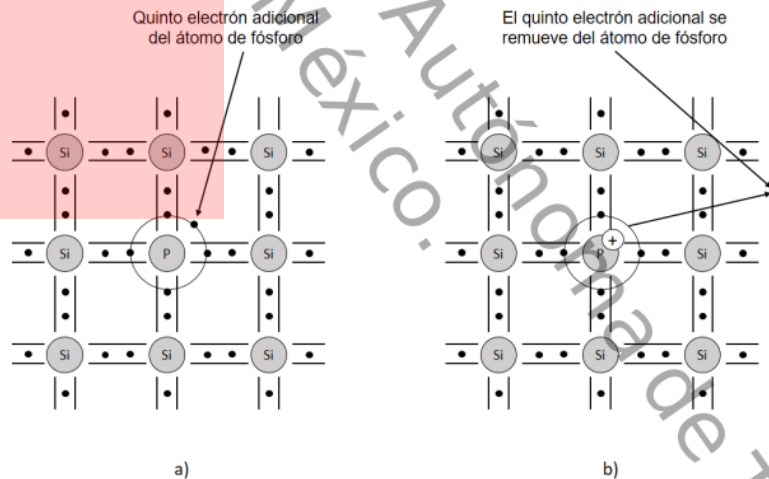


Figura 2.6. a) La adición de un átomo de impureza de fósforo a la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado el electrón de exceso se vuelve conductivo y es atraído a la terminal positiva del circuito eléctrico.

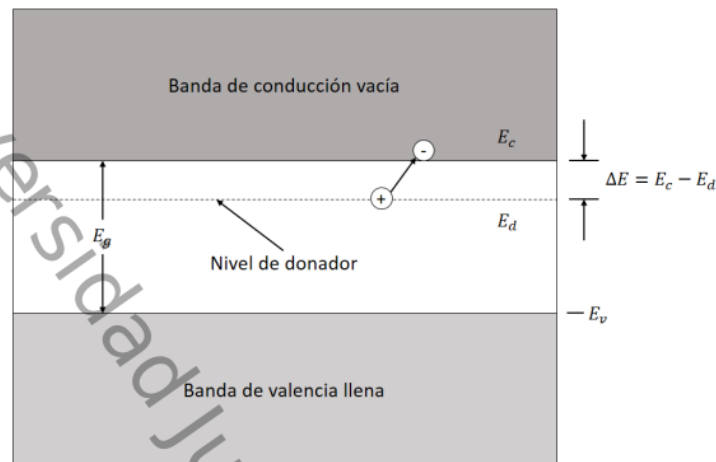


Figura 2.7. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo n.

En términos del diagrama de bandas de energía del silicio, el electrón adicional de átomo de impurezas del grupo V-A ocupa un nivel de energía en la brecha de energía prohibida justo apenas por debajo de la banda de conducción vacía como se muestra en la Figura 2.10. Tal nivel de energía se denomina nivel de donador. Puesto que este es proporcionado por un átomo de impurezas donador. Un átomo de impurezas donador del grupo V-A, luego de perder su electrón adicional, se ioniza y adquiere una carga positiva. La Figura 2.7 muestra la posición del nivel de donador para el electrón adicional de un elemento del grupo V-A que está contenida en la red cristalina de silicio. Los electrones en el nivel de energía del donador requieren solo una pequeña cantidad de energía ($\Delta E = E_c - E_d$) para excitarlos a la banda de conducción. Cuando el electrón adicional en el nivel del donador salta a la banda de conducción, un ion inmóvil positivo queda atrás [28, 29].

1 Semiconductores extrínsecos tipo p (tipo positivo)

Cuando un elemento trivalente del grupo III-A, como el boro, se introduce en forma sustitucional en la retícula del silicio ligada tetraédricamente, se pierde uno de los orbitales de enlace, y existe un hueco en la estructura de enlace del silicio (Figura 2.8a). Si se aplica un campo eléctrico externo al cristal de silicio, uno de los electrones vecinos de otro enlace tetraédrico puede alcanzar suficiente energía para

desprenderse y moverse hacia el enlace faltante (hueco) del átomo de boro (Figura 2.8b). Cuando el hueco asociado con el átomo de boro se llena mediante un electrón del átomo de silicio vecino, el átomo de boro se ioniza y adquiere una carga negativa de -1. En la presencia de un campo eléctrico aplicado, el hueco aplicado por la ionización del átomo de boro se comporta como un portador de carga positiva y migra en la red de silicio hacia la terminal negativa.

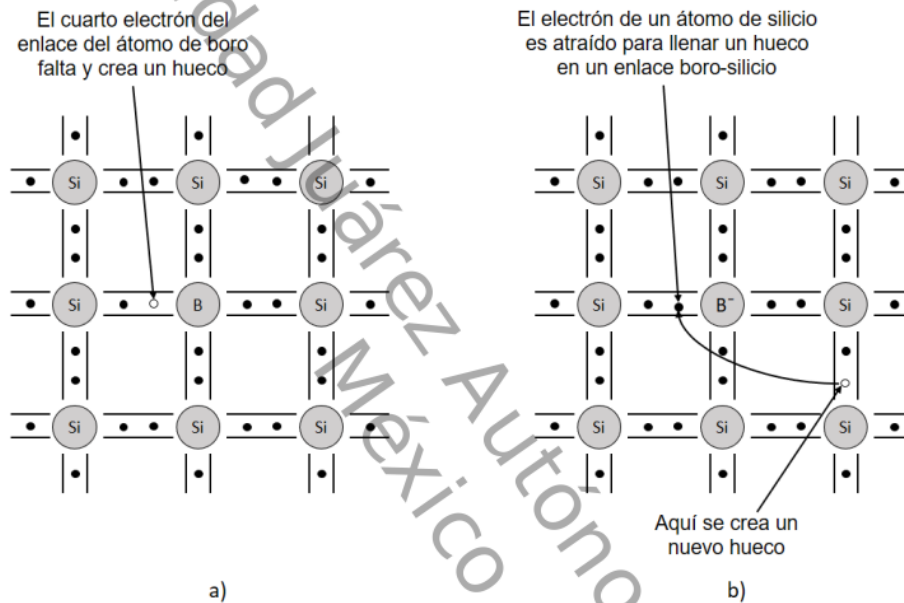


Figura 2.8. a) La adición de un átomo de impurezas de boro en la red de silicio. b) Bajo un campo eléctrico aplicado.

1 En términos del diagrama de bandas de energía, el átomo de boro proporciona un nivel de energía llamada nivel de aceptor que es un poco mayor que un nivel más alto de la banda de valencia llena de silicio (Figura 2.9) lo que quiere decir que solo se requiere una pequeña cantidad de energía ($\Delta E = E_a - E_b$) para excitar un electrón desde la banda de valencia hasta el nivel aceptor. 10 Cuando un electrón de valencia de un átomo de silicio cerca de un átomo de boro llena un hueco del electrón faltante en una banda de valencia de boro-silicio, este electrón se eleva al nivel de aceptor y crea un ion de boro negativo. En este proceso se crea un hueco de electrón en la red de silicio que actúa como un portador de carga positiva. Puesto

que los portadores mayoritarios en estos semiconductores extrínsecos son huecos en la estructura de la banda de valencia, éstos se denominan semiconductores extrínsecos tipo p (tipo positivo) [28, 29].

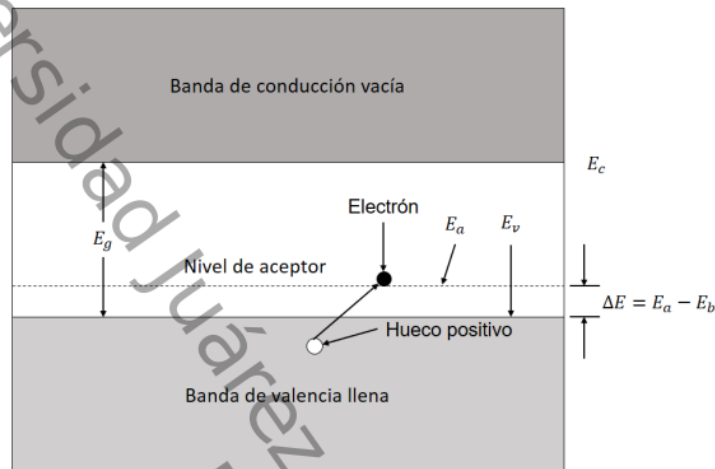


Figura 2.9. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor extrínseco tipo p.

2.1.4. Teoría de bandas

La teoría de bandas establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de “bandas” que se forman por el traslape de orbitales moleculares. Para comprender mejor se considera lo siguiente: El magnesio Mg, su configuración electrónica es $[\text{Ne}]3s^2$, de manera que cada átomo tiene dos electrones de valencia en el orbital 3s. En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca uno de los otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo de magnesio se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo que da como resultado el traslape de orbitales. La interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que quedan mejor descritos como una “banda” (Figura 2.10). Los niveles energéticos llenos y tan parecidos constituyen la banda de valencia. La mitad superior de los niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados y vacíos que se forman por

el traslape de los orbitales 3p. Este conjunto de niveles de vacíos cercano recibe el nombre de banda de conducción.

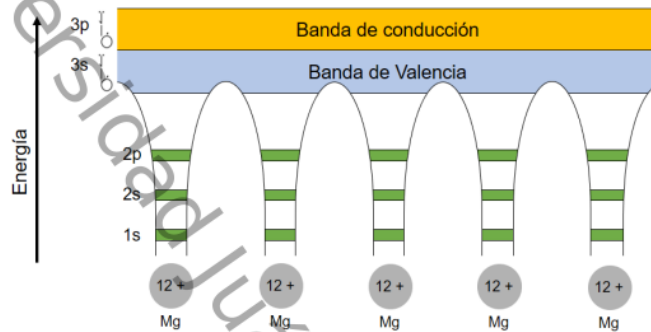


Figura 2.10. Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1s, 2s y 2p se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3s y 3p se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados.

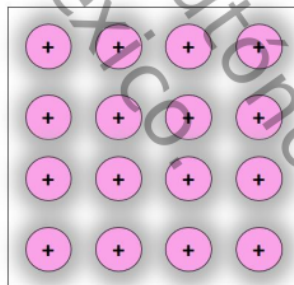


Figura 2.11. Corte transversal de un cristal metálico. Cada carga positiva representa el núcleo y los electrones internos de un átomo metálico. El área gris que rodea los iones metálicos positivos indica la densidad móvil de electrones.

Podemos imaginar un cristal metálico como un conjunto de iones positivos inmerso en una nube de electrones de valencia deslocalizados (Figura 2.11). La gran fuerza de cohesión que resulta de la deslocalización es, en parte, responsable de la dureza que se manifiesta en la mayoría de los metales. Debido a que la banda de valencia y la banda de conducción son adyacentes entre sí, la cantidad de energía que se

requiere para promover un electrón de valencia a la banda de conducción es baja, en comparación con la necesaria para que, en un semiconductor, un electrón en la banda de valencia pase a la banda de conducción. Una vez aquí, el electrón puede desplazarse con libertad a través de todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones.

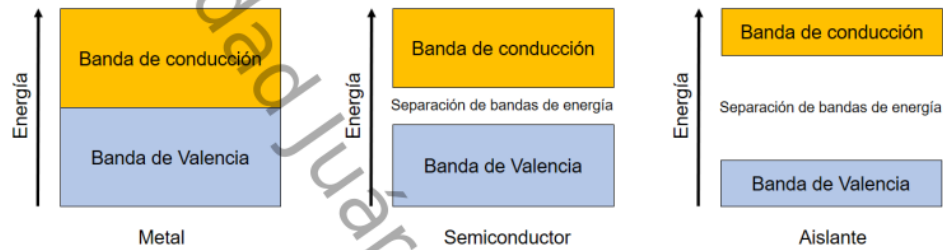


Figura 2.12. Bandas de energía de un metal, un semiconductor y un aislante.

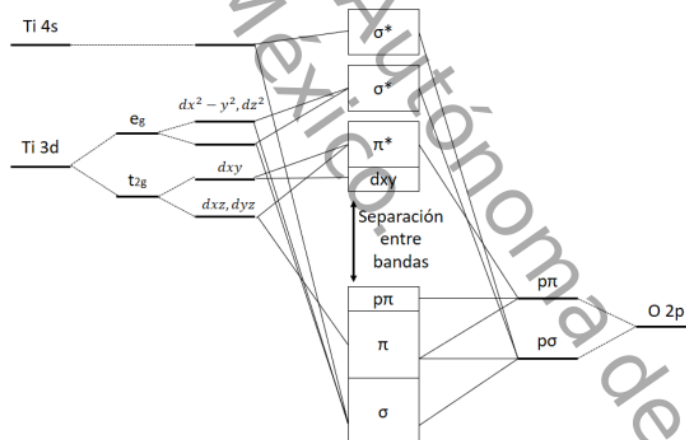


Figura 2.13. Diagrama de enlace de orbital molecular del TiO_2 anatasa.

En la Figura 2.12 se muestra la comparación de bandas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor y un aislante. En el metal, la separación energética prácticamente no existe, es por ello que los electrones tienen una libertad de movimiento, esto es lo que hace que los metales

sean buenos conductores de corriente eléctrica. En un semiconductor, el espacio energético es relativamente pequeño por lo que son capaces de conducir la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos. En un aislante la separación de bandas de energía es muy amplia y resulta difícil promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción [30].

El TiO_2 es un óxido semiconductor con una separación energética de 3.2 eV. En general, la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) del TiO_2 anatasa son construidas principalmente por los estados O 2p y Ti 3d, respectivamente (Figura 2.13). La banda de valencia de la anatasa está compuesta por O π (región de energía más alta), π y σ (región de energía intermedia), y σ (región de energía inferior); la banda de conducción está compuesta de Ti 3d y 4s, y las regiones de energía inferiores de la banda de conducción están construidas por los estados e_g y t_{2g} resultante de la división del campo cristalino de Ti 3d [31, 32].

2.2. Celdas solares

La energía solar fotovoltaica es la energía que se genera mediante el efecto fotovoltaico, que es la transformación directa de la luz solar en electricidad en un dispositivo optoelectrónico (celda solar). La celda solar es un dispositivo de semiconductores de unión p-n en donde la radiación solar es absorbida por el material semiconductor que conduce a la generación y separación del portador de carga. Los portadores de carga excitados en la banda de valencia se mueven a la banda de conducción debido a la absorción de fotones que da lugar a la generación de energía eléctrica [33].

Las celdas solares que actualmente se encuentran disponibles comercialmente son de primera generación y su producción está dominada por células solares de unión simple a base de obleas de Si, incluyendo Si monocristalino (c-Si) y Si multicristalino (mc-Si). A pesar del progreso de esta primera generación, este tipo de celdas solares continúa siendo más caro para la fabricación comercial verdaderamente

competitiva. La segunda generación, son dispositivos de película delgada. Ésta tecnología involucra dispositivos de unión simple que consume menos material y mantiene la eficiencia de las celdas solares de primera generación. Las celdas solares de segunda generación emplean Si amorfo (a-Si), CuIn(Ga)Se₂ (CIGS), CdTe / CdS o Si policristalino (p-Si) depositados en sustratos de bajo costo como el vidrio. Estas tecnologías son muy prometedoras porque CdTe, CIGS y a-Si absorben la irradiación solar mucho más eficientemente que c-Si o mc-Si y usan solamente 1-10 mm de material activo [34]. La tercera generación de celdas solares se centra principalmente en la combinación de los méritos de la primera y segunda generación, se ha desarrollado extensivamente debido al bajo costo, el montaje simple de la celda y la producción limpia de la energía. Las celdas solares de puntos cuánticos (QDSSCs), las celdas solares orgánicas y las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) son ejemplos de esta última generación [35].

Las celdas solares sensibilizadas (DSSC) son un tipo de celda solar en la que la luz visible se convierte en electricidad por reacciones fotoelectroquímicas y se conforma por cuatro partes principales: 1) Fotoánodo: los óxidos metálicos semiconductores generalmente de banda ancha (como TiO₂, SnO₂, ZnO) se recubren sobre sustratos de vidrio conductores transparente. La separación entre bandas, la composición y la morfología de los óxidos metálicos, así como el grosor de las capas de óxido metálico influyen en la recolección de carga, el transporte y las propiedades de recolección de luz. 2) Fotosensibilizador: el colorante actúa como fotosensibilizador y está anclado normalmente sobre la superficie del óxido metálico. La eficacia de estos sensibilizadores depende de su estabilidad, absorción de luz junto con características de inyección de electrones y capacidad de anclaje con óxidos metálicos. 3) Electrolito: par redox, por ejemplo, yoduro/triyoduro, que actúa como medio conductor de electrones y regenera al colorante oxidado. 4) Contraelectrodo: generalmente una capa fina de platino sobre sustrato conductor transparente [36] [37].

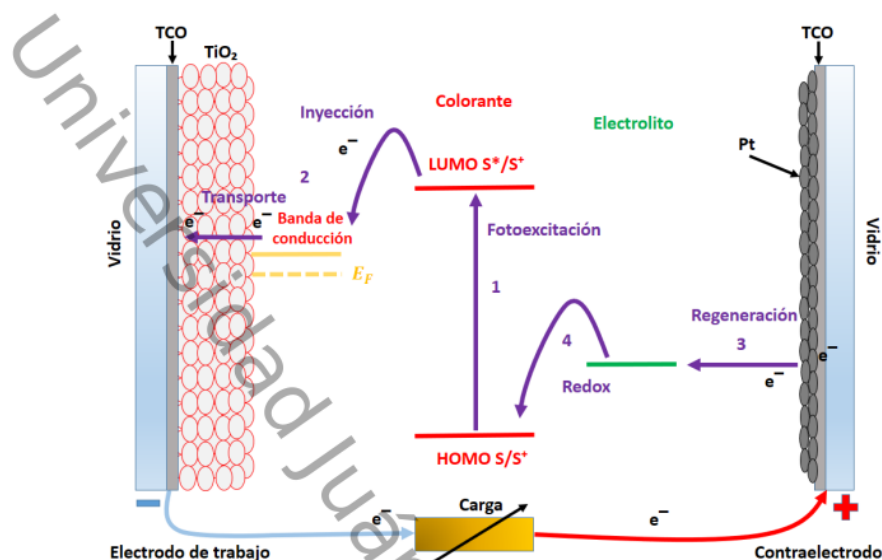
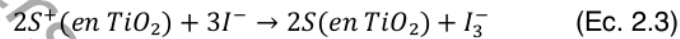
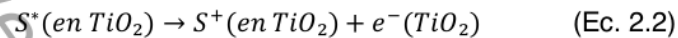
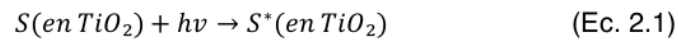


Figura 2.14. Principio de funcionamiento de una DSSC basada en TiO_2 .

El principio de funcionamiento de una DSSC es el siguiente: Inicialmente, el colorante (S) absorbe un fotón de la luz solar para generar el estado fotoexcitado del colorante y entonces, el colorante fotoexcitado (S^*) inyecta un electrón en la banda de conducción del TiO_2 de acuerdo con la ecuación (2.1) y (2.2) respectivamente. Una vez que el colorante absorbe la luz solar (energía, $h\nu$), los electrones de las moléculas de colorante son excitados desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) hasta los niveles del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés) lo que aumenta la probabilidad de que los electrones del LUMO sean inyectados en la banda de conducción del TiO_2 (Figura 2.14). Posteriormente, los electrones inyectados se mueven a través de la red de nanopartículas de TiO_2 interconectadas hasta que se encuentra con la capa de vidrio conductor transparente (TCO), ya a partir de ahí los electrones se mueven a través del circuito externo (carga) para encontrarse con el contraelectrodo. El colorante oxidado resultante se reduce posteriormente a su estado neutro original obteniendo electrones de los iones I^- presentes en el electrolito generando I_3^- . Este proceso se resume en la ecuación (2.3) y se denomina proceso de regeneración del colorante. Para completar el circuito, la

donación de electrones ocurre en el contraelectrodo en I_3^- desde el circuito externo para regenerar I^- como se describe en la ecuación (2.4) [38].



2.3. Dióxido de titanio (TiO_2)

Los óxidos semiconductores son una familia de materiales con mucho interés por sus aplicaciones en electrónica, óptica y fotónica, los cuales muestran propiedades físicas muy particulares. Comúnmente se encuentra más fácil de sintetizarlos como tipo n, lo que los convierte en candidatos atractivos como fotodetectores, transistores transparentes de película delgada y óxidos conductores transparentes. Algunos óxidos semiconductores son el óxido de zinc (ZnO), el dióxido de zirconio (ZrO_2) y el dióxido de titanio (TiO_2) son considerados como descubrimientos científicos para diversas aplicaciones [39].

El TiO_2 es un óxido semiconductor bastante estudiado debido a que ha demostrado ser químicamente estable en condiciones ambientales e inofensivo para el medio ambiente [40]. Tiene una amplia gama de aplicaciones, tales como, fotocatalisis, conversión fotoeléctrica en celdas solares, sensor de gas, entre otras. Su alto índice de refracción (2.496 para $\lambda=589$ nm) hace que sea interesante para dispositivos antirreflectantes y guías de ondas ópticas. A escala nanométrica, sus propiedades superficiales desempeñan un papel crucial en el cambio de las propiedades del material, por lo que muchas de las aplicaciones mencionadas dependen de la estructura cristalográfica. Así como la morfología. Las principales fases cristalinas del dióxido de titanio son el rutilo (tetragonal), la anatasa (tetragonal) y la brookita (ortorrómbico) [41, 42]. La Figura 2.15 muestra la estructura cristalina del rutilo, anatasa y brookita. En la fase rutilo la celda unitaria contiene dos unidades TiO_2 , y

los números de coordinación Ti y O son seis y tres, respectivamente. Por otra parte, la celda unitaria tetragonal de anatasa tiene cuatro unidades TiO_2 con los mismos números de coordinación de Ti y O que en rutilo. Los parámetros de red, densidad y band gap de las fases de TiO_2 se muestran en la Tabla 2.2 [43].

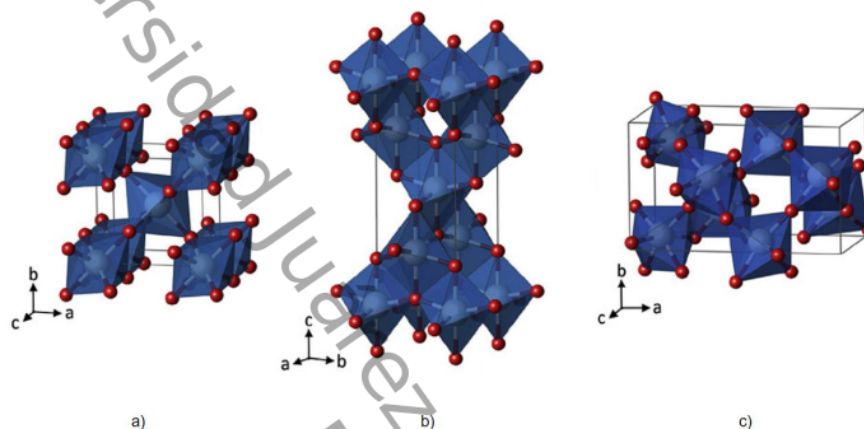


Figura 2.15. Estructura cristalina de a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.

Tabla 2.2. Parámetros de red y band gap de las fases de TiO_2 .

Fase	Estructura Cristalina	Densidad (g/cm^3)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Band gap (eV)
Rutilo	Tetragonal simple	4.24	4.5937	4.5937	2.9581	3.00
Anatasa	Tetragonal centrada en el cuerpo	3.83	3.7842	3.7842	9.5146	3.20
Brookita	Ortorrombico	3.17	9.16	5.43	5.13	3.26

El TiO_2 se ha preparado con éxito mediante una amplia variedad de métodos de síntesis, algunos de ellos son hidrotérmico, método químico húmedo, radiación ultrasónica, microondas y sol-gel. Éste último destaca de los demás para la preparación de óxidos metálicos por su simplicidad y posibilidad de mezclar a nivel atómico [44, 45].

2.4. Proceso Sol-Gel

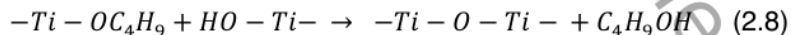
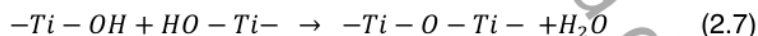
El método sol-gel es una ruta química para la preparación de materiales sólidos con alta pureza, homogeneidad, escala fina y morfología controlable. Es un procedimiento de síntesis simple, rentable y de baja temperatura que incluye el proceso de hidrólisis y policondensación, durante el cual se establecen puentes M-OH-M o M-O-M entre los átomos metálicos M de las moléculas precursoras, dando como resultado finalmente óxidos o hidróxidos. Varios materiales han sido fabricados por el proceso sol-gel, incluyendo ZrO_2 , $SrTiO_3$, ZnO , WO_3 y TiO_2 . Específicamente para TiO_2 , se introducen en el sistema de reacción alcoóxidos de titanio (tales como isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio), alcohol y ácido / agua. Después de agitar durante varias horas, se construyen estructuras tridimensionales densamente reticuladas y se terminan como gel de TiO_2 . El mecanismo de reacción es el siguiente [24]:

Las reacciones de hidrólisis



La reacción continúa hasta $\rightarrow Ti(OH)_4$

Las reacciones de policondensación



El proceso de sol-gel ofrece tres rutas alternas para la preparación de materiales, que son a partir de la fase sol o gel y nanopartículas, que dirigen a la síntesis de películas, cerámica densa y partículas uniformes, respectivamente, como se muestra en la Figura 2.16a. La preparación de películas sigue la ruta del caso 1, en donde se recubre con una solución precursora sol-gel sobre sustratos formándose una película de óxido de tipo xerogel y por medio de un tratamiento térmico a

temperaturas típicamente por encima de 400 °C, se completa la reacción de condensación, se eliminan impurezas y se densifica el óxido resultante (Figura 2.16b) [46].

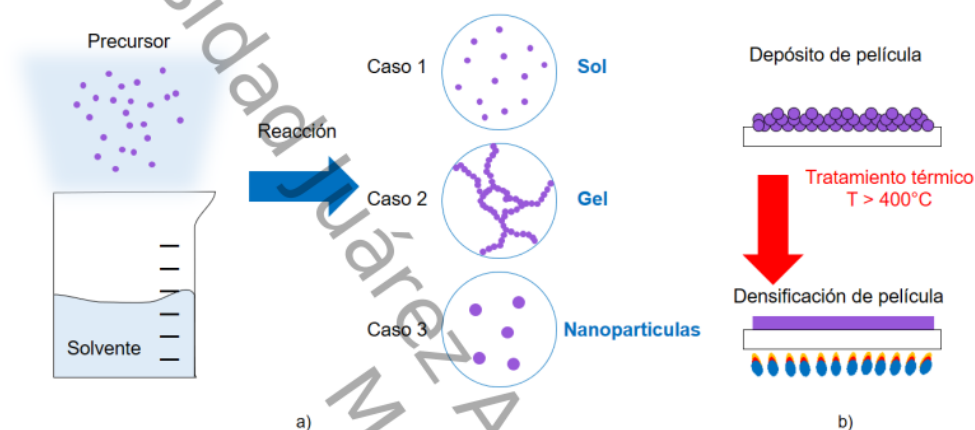


Figura 2.16. a) rutas del proceso sol-gel, b) esquema de densificación de una película.

La deposición de películas delgadas sobre sustratos es necesaria en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde la biotecnología hasta la electrónica orgánica. Algunas de las técnicas de depósito de películas son: Doctor Blade, electrodeposición, spray coating, spin-coating y dip-coating.

2.5. Técnica de depósito dip-coating

Dip-coating, es una técnica de depósito de películas particularmente simple. Las características deseables de esta técnica de recubrimiento incluyen confinamiento confiable de líquido, alta uniformidad y altas velocidades de recubrimiento. Comprende la inmersión y posterior retirada de un sustrato de un depósito de líquido

a velocidad constante [47]. La Figura 2.17 muestra un diagrama de la técnica de depósito de dip-coating.

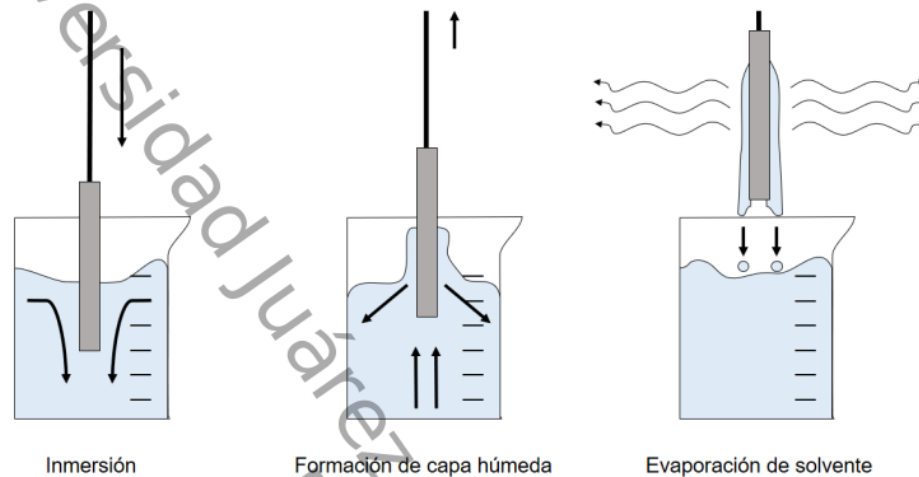


Figura 2.17. Diagrama de la técnica de depósito dip-coating.

Durante la formación de una película delgada de sol-gel mediante dip-coating, los precursores inorgánicos poliméricos o particulados se concentran en la superficie del sustrato mediante un proceso complejo que implica drenaje gravitatorio con secado simultáneo y reacciones de condensación continuadas. La estructura de las películas depositadas a partir de precursores poliméricos depende de factores tales como velocidades relativas de condensación y evaporación, presión capilar y velocidad de retirada del sustrato [48].

2.6. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización nos permiten conocer y estudiar aspectos de interés en las propiedades de los semiconductores. A continuación, se describen algunas técnicas de caracterización relacionadas con las propiedades ópticas, optoelectrónicas, estructurales y morfológicas de los semiconductores.

2.6.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los métodos de difracción de rayos X se basan en la capacidad de los cristales para dispersar los rayos X, dispersión que se debe a la atmosfera electrónica de los átomos. La obtención de los rayos X puede verse a partir de la representación del átomo de Bohr que se muestra en la Figura 2.18. Cuando un electrón interno es expulsado del átomo por otro electrón de elevada energía (rayo X primario), un tercer electrón que se encuentra en un nivel electrónico más externo puede caer en el orbital vacío emitiendo simultáneamente un fotón de rayos X. La energía del rayo X emitido corresponde exactamente a la diferencia de energías entre los dos niveles que interviene. Por ejemplo si se expulsa un electrón del nivel K y un electrón del nivel L ocupa su lugar, se obtiene el rayo X K_{α} (Figura 2.17) que tendrá una energía:

$$E_{K\alpha} = E_L - E_K \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Expresión en la cual E_L y E_K representan las energías de los niveles L y K respectivamente.

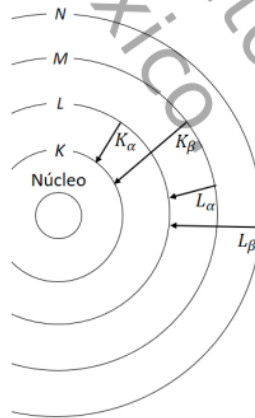


Figura 2.18. Representación, en el átomo de Bohr, de algunas de las transiciones responsables de la emisión de rayos X.

Las líneas de la serie K se obtienen cuando se desaloja un electrón en el nivel más interno; las líneas de la serie L se obtienen cuando se expulsa un electrón del nivel L, etc. Los subíndices α , β , γ , etc. se utilizan para identificar el nivel electrónico

original del electrón que ocupa el lugar vacío; así una transición desde el nivel energético más cercano se indica con la letra α , la del siguiente con la β , etc.

La dispersión es el fundamento de la difracción. El fenómeno de la dispersión tiene lugar cuando los electrones que se encuentran en el camino que recorre el haz de radiación de rayos X se ven forzados a oscilar con la misma frecuencia que la radiación primaria, en este caso actúan como pequeños osciladores y emiten radiación de la misma frecuencia que la radiación primaria en todas las direcciones.

La suma de todas las ondas dispersadas que provienen de una estructura cristalina con sus electrones perfectamente ordenados produce unas ondas reforzadas que se mueven en unas direcciones determinadas y unos frentes de ondas disminuidos, o no en fase, que se mueven en otras direcciones. Se dice que estas ondas reforzadas han sido difractadas por los planos cristalinos. Cada sustancia cristalina dispersa los rayos X dando lugar a una figura de difracción única que corresponde a la huella dactilar de su estructura atómica y molecular.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ley de Bragg y se comprende a partir de la Figura 2.19.

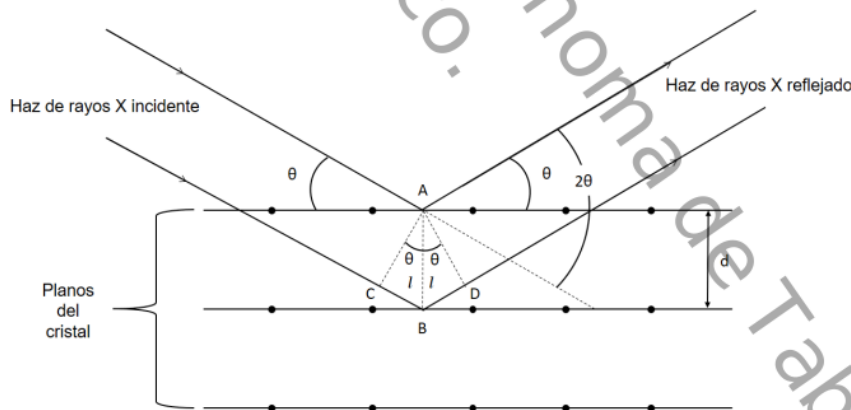


Figura 2.19. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

Existe un reforzamiento para los rayos reflejados que emergen de dos planos distintos, siempre que la diferencia en el camino recorrido por los dos rayos sea igual a un número entero de longitudes de onda. En la Figura 2.19 la diferencia de

camino entre dos rayos X paralelos, el que se refleja en el plano A de la superficie del cristal y el que se refleja en el segundo plano cristalino B es igual a CB + BD; ya que

$$CB = BD = l \quad (\text{Ec. 2.10})$$

$n\lambda$ debe ser igual a $2l$ para que tenga lugar un reforzamiento, siendo n un numero entero. Sin embargo, de acuerdo a la geometría de la Figura 2.19 puede verse que

$$l = d \sin \theta \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde d es la distancia entre los planos del cristal, por lo tanto, la condición de reforzamiento viene dada por

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. 2.12})$$

que es la ley de Bragg. En la ecuación anterior n recibe el nombre de orden de reflexión [49].

La técnica de difracción de rayos X permite estimar la estructura cristalina de los materiales sólidos, debido a que los materiales cristalinos poseen un difractograma único que los caracteriza.

2.6.2. Espectroscopia Raman

El efecto Raman fue descubierto, por el físico indio C. V. Raman. El ⁴ observó que cuando un haz de luz monocromática incide sobre un conjunto de moléculas, parte de esta radiación es dispersada: la mayor parte de la luz dispersada (aproximadamente un 99 %) posee la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión de Rayleigh) pero una pequeña parte (menos del 1 %) presenta una variación en su frecuencia. La diferencia entre estas nuevas frecuencias (llamadas rayas o bandas Raman) y la frecuencia de la radiación original es característica de la molécula irradiada y numéricamente igual a algunas frecuencias de vibración y de rotación de la molécula.

La dispersión de Rayleigh y la dispersión Raman pueden explicarse de la siguiente manera. En la dispersión Rayleigh, las fuerzas eléctricas y magnéticas que

constituyen la luz incidente, inducen un momento dipolar en la molécula, la cual, a su vez, irradia luz de la misma frecuencia (dispersión elástica) que la radiación incidente o de excitación, pero en todas direcciones. La dispersión de Rayleigh acompaña siempre a la dispersión Raman.

En la dispersión Raman, parte de la energía de la luz incidente puede excitar a la molécula a un nivel vibracional o rotacional de mayor energía y la radiación emitida (dispersada) por la molécula (llamada línea Stokes) será de frecuencia correspondiente a una energía menor. Por otra parte, puesto que algunas de las moléculas con la que choca la radiación incidente puede encontrarse ya en un estado rotacional o vibracional excitado, la molécula puede aportar esta energía extra al fotón dispersado de forma que la radiación emitida (llamada línea anti-Stokes) tendrá una energía superior a la radiación incidente en una cantidad correspondiente a la transición energética vibracional o rotacional de la molécula.

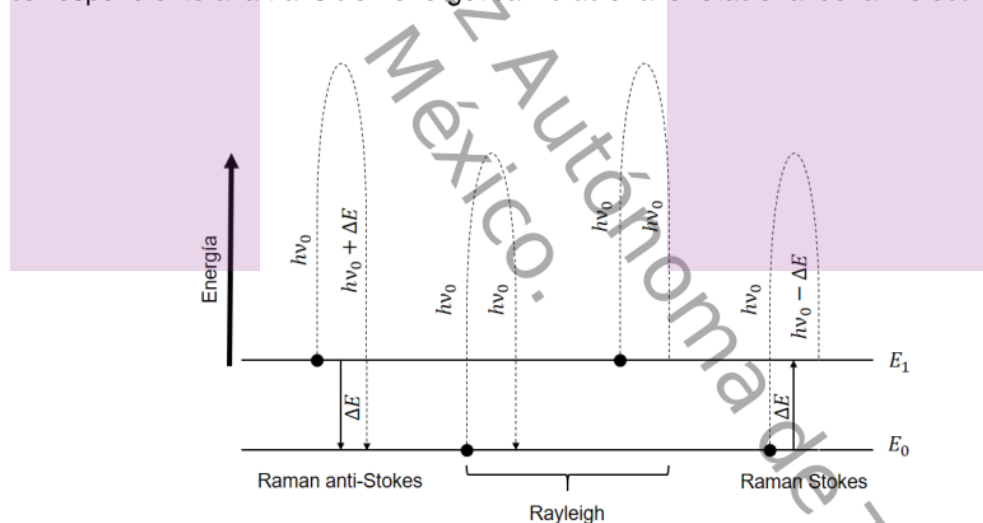


Figura 2.20. Dispersión Rayleigh y Raman. Diagrama de energía: las flechas de puntos indican todo el recorrido durante la transición y flechas continuas representan la transición neta.

Este fenómeno está representado en el diagrama de niveles de energía de la Figura 2.20, donde $h\nu_0$ representa la energía de un fotón incidente cualquiera. Cuando el fotón incidente interacciona con una molécula en cualquiera de sus estados estables, por ejemplo E_0 o E_1 , la energía de la molécula puede momentáneamente incrementarse en una cantidad $h\nu_0$. Si la energía resultante ($E_0 + h\nu_0$ o $E_1 + h\nu_0$) no

corresponde a un nivel energético permitido de la molecular, esta inmediatamente vuelve a un estado de energía inferior, emitiendo (dispersando) la correspondiente cantidad de energía idéntica a la de la radiación incidente y se observa dispersión Rayleigh, tal como se indica en la Figura 2.20: pero si la molécula queda en un estado energético distinto del original, se observa dispersión Raman [49].

La microscopía Raman es una técnica de caracterización no destructiva que permite obtener información química y estructural de materiales sólidos (excepto metales) permitiendo su identificación. Esta técnica se basa en el análisis de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático.

2.6.3. Espectroscopia ultravioleta visible (uv-vis)

Cada especie molecular tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica de la radiación electromagnética. Este proceso transfiere energía a la molécula y provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente. La absorción de la radiación atenúa en concordancia con la ley de absorción.

La ley de la absorción, también conocida como ley de Lambert-Beer, o simplemente ley de Beer, da información cuantitativa de cómo es que la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa en medio que contiene un analito absorbente, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en el medio que contiene el analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor.

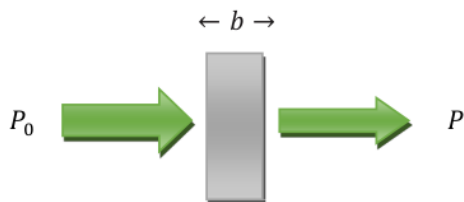


Figura 2.21. Solución absorbente de concentración C

La Figura 2.21 muestra un diagrama de la atenuación que experimenta un haz paralelo de radiación monocromática cuando pasa por una solución absorbente de espesor b en cm y concentración C en moles por litro. Debido a las interacciones que suceden entre los fotones y las partículas absorbentes la energía radiante del rayo disminuye desde P_0 a P . La transmitancia T de la solución, es la fracción de radiación incidente que transmite la solución, tal como se muestra en la ecuación siguiente:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

La absorbancia A de una solución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica. Obsérvese que el aumento de la absorbancia de una solución se acompaña de una disminución en la transmitancia.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

De acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración (C) de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación (b) en el medio absorbente; y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abC \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Donde a es la constante de proporcionalidad llamada absorptividad con unidades de volumen*(1/masa)*(1/longitud). Cuando la concentración se expresa en moles por litro y b en cm, la constante de proporcionalidad se denomina absorptividad molar y se representa con el símbolo ϵ . Por lo tanto,

$$A = \epsilon bC \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Donde ϵ tiene unidades de litros por mol-centímetro.

El espectrómetro es un instrumento espectroscópico que utiliza un monocromador o un policromador en combinación con un transductor para convertir las intensidades de radiación en señales eléctricas. Los espectrofotómetros son espectrómetros que permiten medir la relación entre la energía radiante de dos rayos, lo cual es necesario para medir la absorbancia. Muchos espectrofotómetros basan en un diseño de doble haz, la Figura 2.22a muestra un instrumento de haz sencillo donde la radiación procedente del filtro o monocromador pasa ya sea por la celda de referencia o la celda de muestra, antes de incidir en el fotodetector.

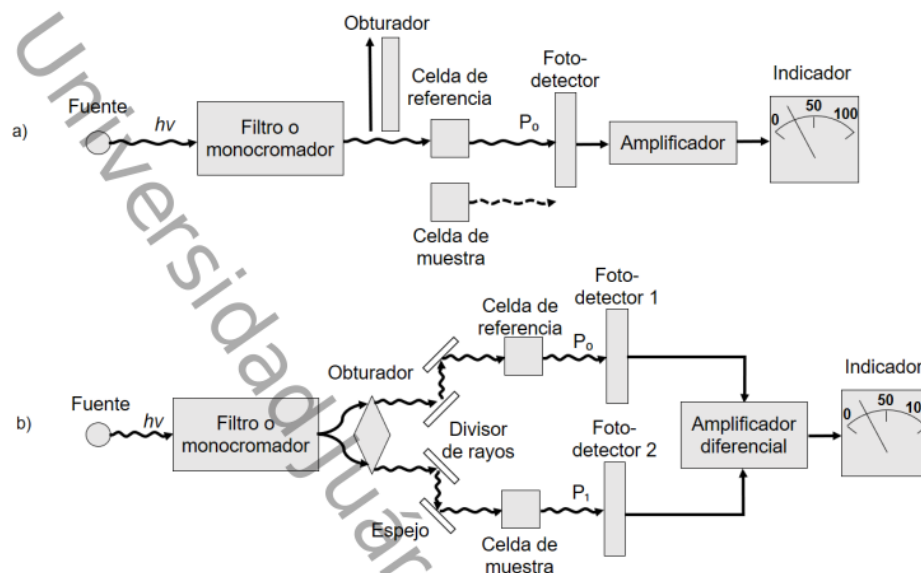


Figura 2.22. a) Instrumento de haz sencillo, b) Instrumento de doble haz.

La Figura 2.22b ilustra un instrumento de doble haz en el cual los dos rayos son proyectados por un espejo en forma de V llamado divisor de rayos. Un rayo pasa a través de la solución de referencia y llega a un fotodetector, mientras el segundo rayo pasa simultáneamente por la muestra hasta un segundo fotodetector acoplado. Las dos salidas son acopladas y su relación se obtiene electrónicamente y se muestra en el dispositivo de salida. El diseño de doble haz es muy útil para el registro continuo de espectros de absorción [50].

Mediante el uso de espectroscopia Ultravioleta Visible, se podrá medir la luz transmitida de muestras en un rango de longitud de onda del espectro electromagnético de 280-700 nm y a partir de los resultados, con el uso de métodos gráficos (gráficas de Tauc), obtener la brecha de energía.

7

2.6.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran

profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

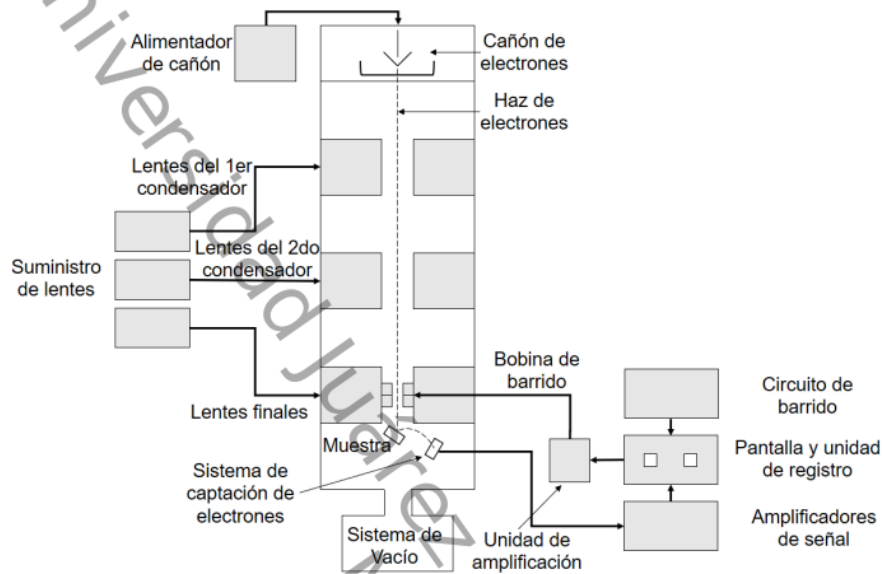


Figura 2.23. Diagrama del diseño básico de un microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~ 1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras [51]. La Figura 2.23 muestra un diagrama del diseño básico de un microscopio electrónico de barrido.

2.6.5. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión es una importante técnica para estudiar defectos y precipitados en materiales. Defectos como dislocaciones pueden observarse en la imagen de la pantalla de un TEM. Las muestras que serán analizadas con un TEM deben tener un espesor de varios cientos de nanómetros o menos, dependiendo del voltaje de operación del instrumento.

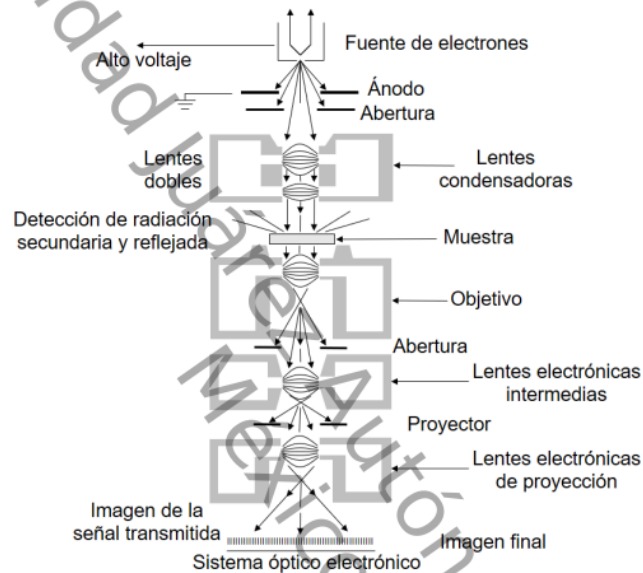


Figura 2.24. Esquema de la disposición del sistema de lentes de un microscopio electrónico de transmisión.

1 En el TEM, se produce un haz de electrones mediante un filamento de tungsteno calentado que se encuentra en la parte superior de una columna evacuada y se acelera hacia la parte inferior de la columna con alto voltaje (por lo general, de 100 a 300 kV). Se usan serpentines electromagnéticos para condensar el haz de electrones, que luego se hace pasar a través de la muestra colocada en el soporte para muestras. 1 A medida que los electrones pasan a través de la muestra, algunos se absorben y otros se dispersan de tal manera que cambian de dirección. Queda ahora claro que el espesor de la muestra es crítico: una muestra gruesa no permitirá el paso de los electrones debido a la absorción y difracción excesivas. Las diferencias en los arreglos atómicos cristalinos causarán la dispersión electrónica. Después de que el haz de electrones se hace pasar a través de la muestra, se

enfoca con el serpentín del objetivo (lente magnética) y luego se magnifica y proyecta sobre una pantalla fluorescente (Figura 2.24). Puede formarse una imagen ya sea reuniendo a los electrones directos o a los electrones dispersos. La elección se hace insertando una abertura en el plano focal posterior del objetivo. La abertura se manipula de tal manera que pasen los electrones directos o los electrones dispersos. Si se selecciona el haz directo, la imagen resultante se denomina imagen de campo brillante, y si se seleccionan los electrones dispersos, se produce una imagen de campo oscuro.

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es otra importante herramienta para el análisis de los defectos y la estructura. El instrumento tiene una resolución de alrededor de 0.1 nm, lo que permite observar la estructura cristalina y los defectos a escala atómica. En determinadas situaciones, es posible observar una proyección bidimensional de un cristal con los efectos que lo acompañan. Para lograr esto, la muestra delgada se inclina de tal manera que un índice de dirección bajo en el plano sea perpendicular a la dirección del haz de electrones (los átomos están exactamente unos encima de otros en relación con el

nanométrica o incluso sub-nanométrica, y los AFM son típicamente sensibles a las vibraciones transmitidas desde el suelo. Las vibraciones del piso pueden fluctuar la distancia entre la sonda y la muestra, lo que perjudica la calidad de imagen AFM. Por lo tanto, los AFMs se utilizan generalmente

2.6.7. Evaluación fotoelectroquímica

En este trabajo se hace una evaluación electroquímica para medición de la fotosensibilidad de las películas a la luz. En la cual se realiza una cronoamperometría con iluminación y utilizando un chopper, donde se observa una variación de la corriente al hacer incidir luz, que al igual se ve un efecto en el cambio de la conductividad eléctrica. A este efecto se le conoce como fotoconductividad persistente [55]. La cronoamperometría es un método electroquímico en el que, por medio de un potencióstato, se impone un potencial fijo en el electrodo de trabajo de una celda electroquímica y se miden los cambios de intensidad de corriente que pasan a través de ésta en función del tiempo [56].

Estas celdas se componen por tres electrodos sumergidos en una disolución. Uno de los electrodos es el electrodo de trabajo y su potencial varia linealmente con el tiempo. El segundo electrodo es un electrodo de referencia, cuyo potencial permanece constante durante el experimento. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar que sirve simplemente para conducir la electricidad desde la fuente de la señal a través de la disolución al electrodo de trabajo [57].

CAPÍTULO III. Desarrollo experimental

3.1. Obtención de películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{M}^+$

En este capítulo se describe el método de síntesis y la técnica de depósito de las películas delgadas. Así mismo la configuración experimental para realizar la evaluación fotoelectroquímica.

3.1.1. Síntesis: Sol-Gel

Mediante el método de sol gel se preparó la solución sol de la siguiente forma: Se utilizó como precursor tetrabutóxido de titanio, alcohol etílico como solvente, agua desionizada como agente de hidrólisis y ácido clorhídrico como catalizador. Los precursores de Ni y Cr fueron nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de cromo nonahidratado respectivamente. La Tabla 3.1 muestra los reactivos utilizados.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados en la síntesis de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{M}^+$

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca
Alcohol Etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.5 %	Meyer
Tetrabutóxido de Titanio	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	97.0 %	Sigma Aldrich
Ácido Clorhídrico	HCl	36.7 %	J. T. Baker
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98.0 %	CIVEQ
Nitrato de Cromo Nonahidratado	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	97.0 %	CIVEQ

Solución A:

Se preparó a presión y temperatura ambiente (1 atm, 24°C) la solución 1, añadiendo 10 ml de alcohol etílico a un vaso de precipitados de 200 ml, posteriormente 6.5 ml de tetrabutóxido de titanio, manteniendo una agitación continua de 180 rpm y en recipiente cerrado, nuevamente se agrega 10 ml de alcohol etílico y luego 1 ml de ácido clorhídrico y al final 25 ml de alcohol etílico.

Solución B:

Para la síntesis de TiO_2 , en un vaso de precipitados de 50 ml se preparó la solución B añadiendo 1.35 ml de agua desionizada y 10 ml de alcohol etílico.

Se colocó la solución B en una bureta para ser agregada a la solución A en forma de goteo en un tiempo aproximado de entre 12-15 minutos, la Figura 3.1 muestra el diagrama de la adición de la solución B en A. Una vez terminado el goteo, se dejó la solución en agitación por una hora.

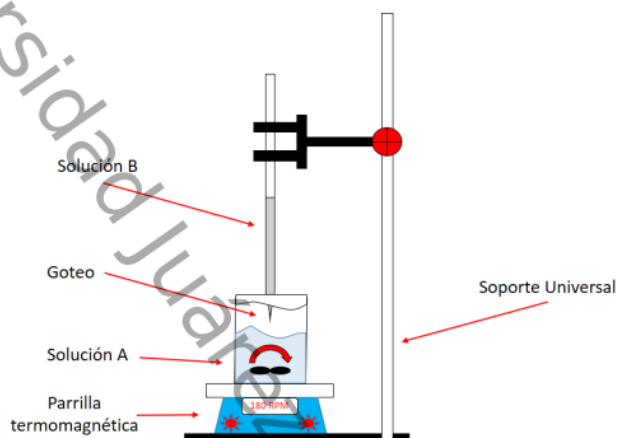


Figura 3.1. Adición de la solución B en la solución A por goteo.

Para la preparación de la solución sol de 0.2 % peso Ni: TiO_2 , de la misma forma se realizó la solución A, sin embargo en la solución B si hubo cambios ya que se adicionó, de acuerdo a los cálculos, 0.0155 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para lograr el porcentaje en peso de Níquel a incorporar. Ésta solución B fue llevada a baño ultrasónico para garantizar un mezclado adecuado. Posteriormente se llevó a cabo el proceso de goteo y agitación de la misma forma en que se realizó la preparación de la fase sol del TiO_2 .

Se prepararon 5 soluciones más, 0.5 % peso Ni: TiO_2 , 1.0% peso Ni: TiO_2 , 0.2 % peso Cr: TiO_2 , 0.5 % peso Cr: TiO_2 y 1.0 % peso Cr: TiO_2 . Para preparar éstas soluciones independientes, la solución A fue realizada de la misma forma en cada caso, la solución B fue distinta para cada solución ya que se adicionó la cantidad de precursor correspondiente para lograr la obtención de porcentaje de peso de metal deseado, similar a la forma de preparación de la solución sol de 0.2 % Ni: TiO_2 . La Tabla 3.2 muestra la cantidad de precursor adicionado de acuerdo con los cálculos.

Tabla 3.2. Masa de precursor utilizada para cada solución B de acuerdo al porcentaje de metal a incorporar.

Porcentaje de metal	Masa del precursor
0.2% <i>peso Ni: TiO₂</i>	0.0155 g <i>Ni(NO₃)₂ * 6H₂O</i>
0.5% <i>p/p Ni: TiO₂</i>	0.0387 g <i>Ni(NO₃)₂ * 6H₂O</i>
1.0% <i>p/p Ni: TiO₂</i>	0.0774 g <i>Ni(NO₃)₂ * 6H₂O</i>
0.2% <i>p/p Cr: TiO₂</i>	0.0241 g <i>Cr(NO₃)₃ * 9H₂O</i>
0.5% <i>p/p Cr: TiO₂</i>	0.0588 g <i>Cr(NO₃)₃ * 9H₂O</i>
1.0% <i>p/p Cr: TiO₂</i>	0.1175 g <i>Cr(NO₃)₃ * 9H₂O</i>

3.1.2. Técnica de depósito: Dip-Coating

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio de SiO₂ (VELAB no.1) y sobre vidrio conductor de SnO₂ (TCO 15 Hartford Glass), éstos fueron lavados conforme al siguiente procedimiento:

- Cada sustrato de vidrio fue lavado suavemente con agua y jabón neutro por 10 minutos
- Fueron lavados con agua desionizada
- Posteriormente se sumergieron en una solución de ácido clorhídrico 0.5 molar por 30 minutos
- Nuevamente se lavaron con agua desionizada
- Se pusieron en un vaso de precipitados con agua desionizada y se dejó hasta hervir
- Una vez que el agua desionizada hirvió, se retiraron los sustratos de vidrio y se secaron en un horno de secado ECOSHEL 9023A a 105°C por 1 hora.

El depósito de películas delgadas sobre los sustratos de vidrio se llevó a cabo en un equipo dip-coating construido en la Universidad Politécnica de Chiapas. Se realizó el depósito a una velocidad de inmersión de 1 mm/s y se mantuvo el sustrato en la solución sol por un tiempo de 3 minutos [24]. Se dejó secar por 3 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se les dio un pre-tratamiento térmico a 400°C por 3 minutos para poder hacer una segunda capa en el sustrato de vidrio. Finalmente se hizo un tratamiento térmico en un horno tubular MTI CORPORATION

GSL-1100X, de 1 hora a 550°C para alcanzar la fase cristalina anatasa del TiO_2 [58], de esta manera se realizaron los depósitos todas las películas. La Figura 3.2 muestra un diagrama representativo de la técnica de depósito dip-coating.

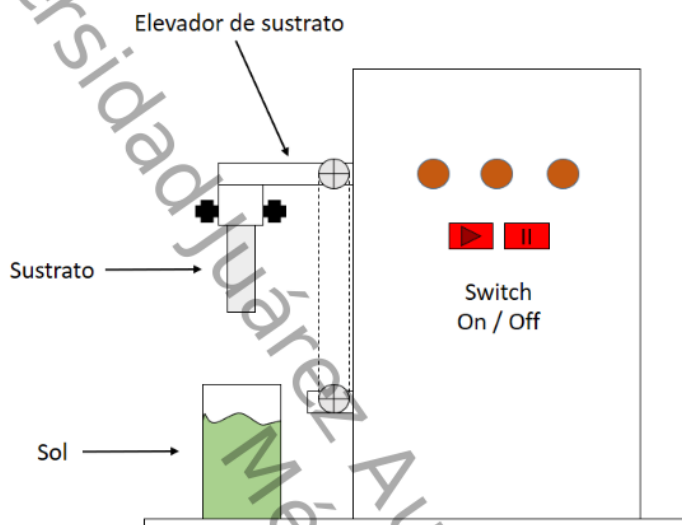


Figura 3.2. Representación de la técnica de depósito dip-coating.

3.2. Configuración para la evaluación fotoelectroquímica de las películas delgadas

Las películas utilizadas para la evaluación fotoelectroquímica fueron depositadas sobre vidrio conductor (TCO 15 Hartford Glass), éstas fueron las que ocuparon el papel de electrodo de trabajo (TiO_2 , Ni:TiO_2 , Cr:TiO_2), como electrodo de referencia se utilizó un electrodo calomelano saturado (Gamry) y como electrodo auxiliar una malla de platino. Para la celda electroquímica se ocupó un vaso de precipitados de 250 ml y como disolución acuosa una solución de NaCl 0.5 M. Se aplicó un voltaje de 1 V a con una iluminación intermitente con una lámpara de halógeno de 300 W OSRAM J338 con ausencia de otro tipo de luz durante 300 segundos, emitiendo

una radiación ultravioleta y visible (500 – 280 nm) a una distancia de la celda de 25 cm [59] [60], para ello se llevaron a cabo las pruebas dentro de una caja de madera completamente cerrada con dimensiones de 0.3 m x 0.5 m x 0.4 m. la Figura 3.3 muestra un esquema de la experimentación.

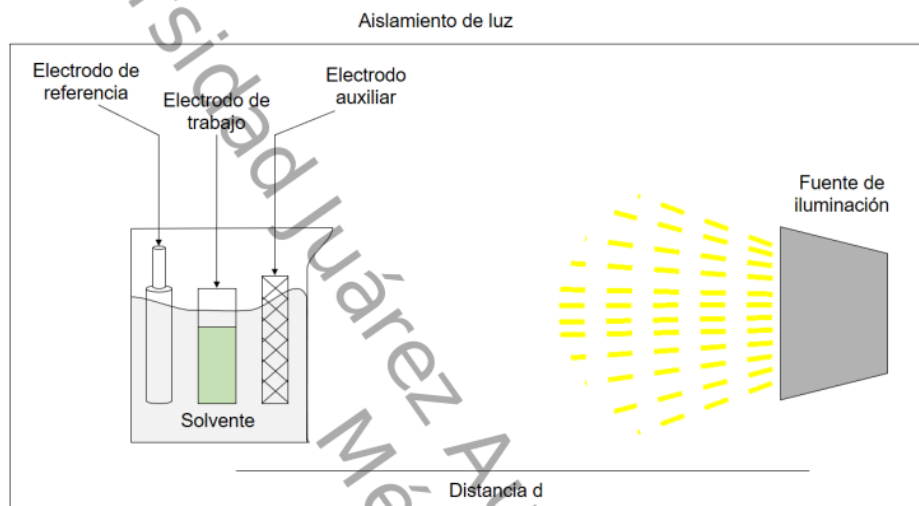


Figura 3.3. Representación esquemática de la evaluación fotoelectroquímica

CAPÍTULO IV. Análisis de resultados y discusión

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en la caracterización estructural, óptica, morfológica y fotoelectroquímica de las películas delgadas sintetizadas por el método de Sol-Gel y depositadas por la técnica de dip-coating.

4.1. Difracción de rayos X (XRD)

La medición de difracción de Rayos X de las películas se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X Rigaku, con radiación electromagnética de longitud de onda de 1.544 Å correspondiente a la longitud de Cu K α , las mediciones fueron hechas en un rango 2θ de 20°-70°. Se obtuvo la fase anatasa tanto en TiO₂ como en TiO₂ con impurezas de Ni²⁺ y de Cr³⁺ en diferentes concentraciones de acuerdo con el PDF Card No. 21 1272 que corresponde la fase cristalina anatasa del TiO₂ con picos característicos en 25.28°, 38.57°, 48.04°, 53.89°, 55.06° y 62.68°, que pueden indexarse a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204), respectivamente [61]. En la Figura 4.1 se observan los difractogramas de las películas con diferentes porcentajes en peso incorporado de Ni²⁺ y la Figura 4.2 muestra los difractogramas de las películas de TiO₂ con incorporación de Cr³⁺. La fase anatasa no se observa modificada con las impurezas de Ni²⁺ y Cr³⁺ de acuerdo con los PDF Card No. 65 2865 y el PDF Card No. 06 0694 correspondientes a los picos característicos de Ni y Cr metálicos, respectivamente, esto puede deberse a que las cantidades de impurezas pueden estar bajo del límite de detección de equipo de rayos X, sin embargo, los picos en plano (101) conforme aumenta la concentración de metal, son menos intensos y estrechos, lo que indica una reducción en el tamaño de cristalito [62, 63]. La línea ancha amorfa que siguen los difractogramas puede considerarse como la contribución del sustrato de vidrio debido a que el equipo interpone señales provenientes de éste por ser la película muy delgada (entre 130 y 220 nm) [64, 65].

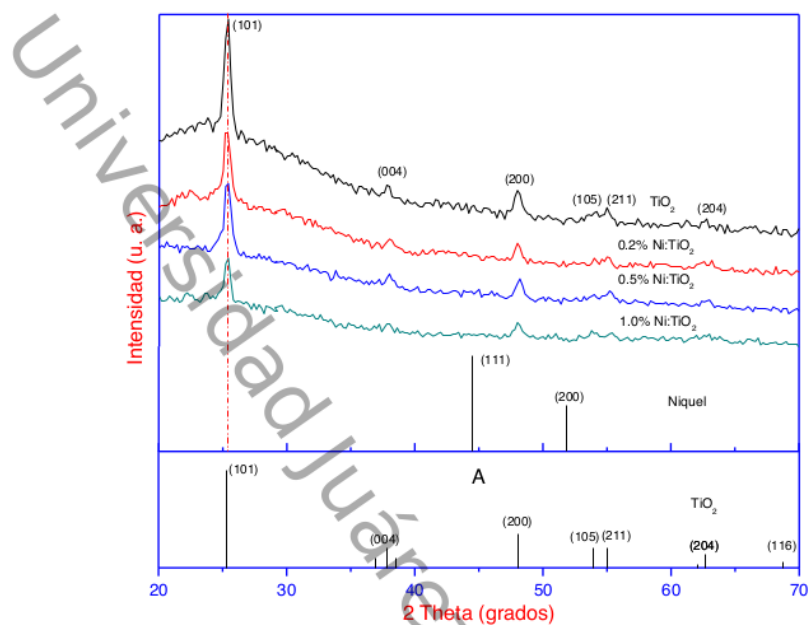


Figura 4.1. Difracción de rayos X de las películas de TiO_2 y TiO_2 con incorporación de níquel.

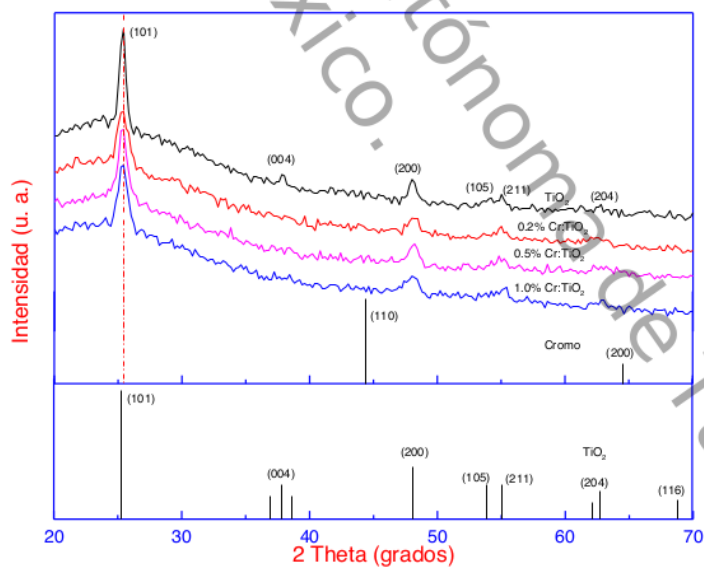


Figura 4.2. Difracción de rayos X de las películas de TiO_2 y TiO_2 con incorporación de cromo.

Los tamaños de cristalito fueron calculados utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 4.1) [66], los cuales se muestran en la Figuras 4.3 y 4.4, donde se observa la disminución de éstos en películas de TiO₂ con incorporación de iones Ni²⁺ y Cr³⁺. El TiO₂ reduce el tamaño de cristalito de 17.73 nm a 15.87, 15.31 y 15.52 nm con la adición de 0.2, 0.5 y 1% peso de iones Ni²⁺, respectivamente. Cuando se adiciona 0.2, 0.5 y 1% peso de iones Cr³⁺ el tamaño de cristal disminuye a 9.75, 10.02 y 10.54 nm, respectivamente. Estos valores no presentan un cambio considerable conforme aumenta el porcentaje en peso de impureza de Ni²⁺ o de Cr³⁺ a partir del porcentaje mínimo incorporado. La disminución del tamaño de cristalito se atribuye a la presencia de iones M⁺ durante el proceso de síntesis, ya que el crecimiento del cristalito es conducido en la reacción de condensación y ésta involucra el efecto de la relación [M⁺]/[H⁺], en donde los iones M⁺ modifican la carga superficial de las partículas de TiO₂ evitando su interacción con un aumento de nucleación en lugar del crecimiento de los cristales formados. Con incorporación de Cr³⁺ el tamaño de cristalito es menor a las películas de TiO₂ con incorporación de Ni²⁺ debido a que una parte de los iones Ni²⁺ se pueden haber formado en NiO ya que en el proceso de síntesis existen en la solución simultáneamente iones hidroxilo (OH⁻) e iones Ni²⁺ que pueden formar complejos Ni(OH)₂ que durante el tratamiento térmico se convierten en NiO dispersados sobre la superficie de TiO₂ [18, 67-69].

Ecuación de Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Ec.4.1})$$

Donde:

λ= longitud de onda (Å).

D= Tamaño promedio de cristal (Å).

K = factor de forma del pico de difracción

B_{muestra}= (FWHM²_{medido} - FWHM²_{instrumental})^{1/2}

FWHM = 2θ - θ₁ (en radianes)

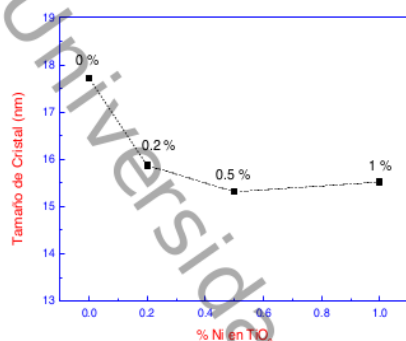


Figura 4.3. Tamaño de cristal de TiO₂ y Ni:TiO₂

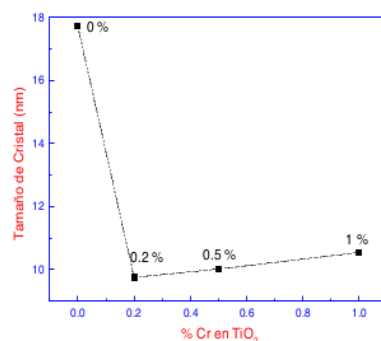


Figura 4.4. Tamaño de cristal de TiO₂ y Cr:TiO₂

4.2. Espectroscopia Raman

Las películas de TiO₂, Ni: TiO₂ y Cr: TiO₂ fueron caracterizadas por espectroscopia Raman en un espectrofotómetro Raman XploRA PLUS HORIBA, con un barrido en la región de frecuencias de 100-800 cm⁻¹ utilizando un láser de 532 nm. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran los espectros obtenidos de las películas en donde se observa la presencia de la fase anatasa de TiO₂ ya que las bandas presentes se deben a los modos vibracionales característicos de los enlaces de esta fase, estos picos son: 145.3 y 639.7 cm⁻¹ que se asignan a los modos Eg(1) y Eg(3) que son las vibraciones de estiramiento simétricas de los enlaces O-Ti-O; el pico 396.5 cm⁻¹ que se asigna al modo B1g(1) que es las vibraciones de flexión simétricas de los enlaces O-Ti-O; y el pico 517.8 cm⁻¹ asignado al modo A1g+B1g donde el modo A1g es las vibraciones de flexión antisimétricas de los enlaces O-Ti-O [70, 71].

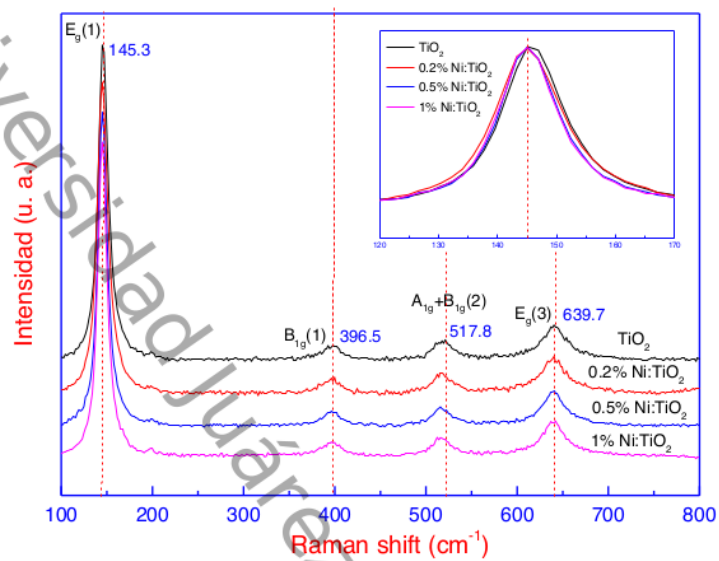


Figura 4.5. Espectros Raman de Ni:TiO_2 .

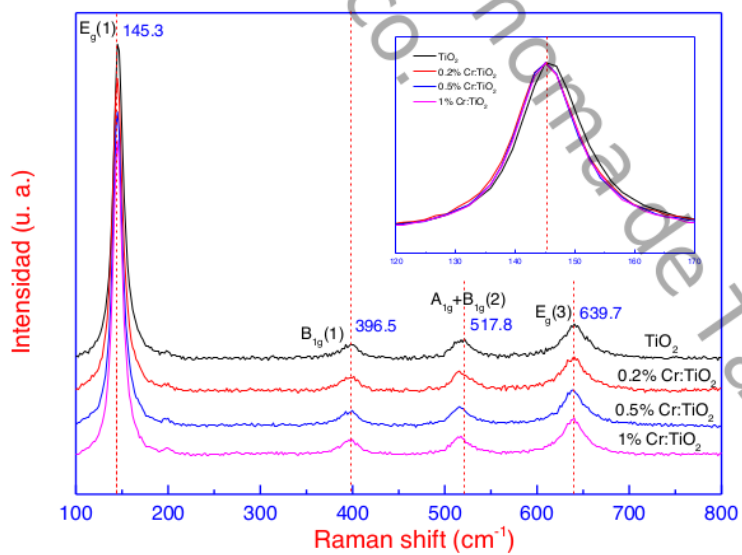


Figura 4.6. Espectros Raman de Cr:TiO_2 .

En todas las muestras, se observan las mismas bandas características lo que confirma los resultados de rayos X sobre la fase cristalina del TiO_2 anatasa y no hay presencia de picos ajenos a esta fase relacionados con Cr o Ni. La intensidad es similar en TiO_2 impurificado y TiO_2 puro, y no hay un desplazamiento en la frecuencia de las bandas en los resultados obtenidos. Esto podría deberse a que la gráfica es resultado de enlaces que solo involucran los del TiO_2 anatasa por ser las cantidades de impurezas de metal incorporado muy bajas (0.2, 0.5 y 1 % en peso) [70, 72].

4.3. Espectroscopia ultravioleta visible (uv-vis)

La Figura 4.7 muestra los valores de transmitancia obtenidos por el Espectrofotómetro Uv-Vis Agilent-8453 de las películas de TiO_2 y $\text{Ni}:\text{TiO}_2$. La Figura 4.8 muestra los resultados de transmitancia obtenidos de las películas de $\text{Cr}:\text{TiO}_2$. Se observa una disminución de la transmitancia en las películas $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ y $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ respecto a la película de TiO_2 puro, esto nos está indicando que las impurezas en el TiO_2 están causando efectos en la capacidad de transmitir luz de las películas.

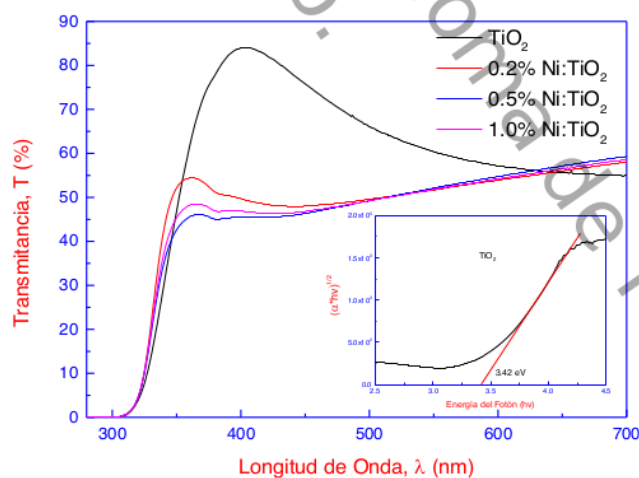


Figura 4.7. Transmitancia de las películas de TiO_2 y $\text{Ni}:\text{TiO}_2$, Banda de energía del TiO_2 .

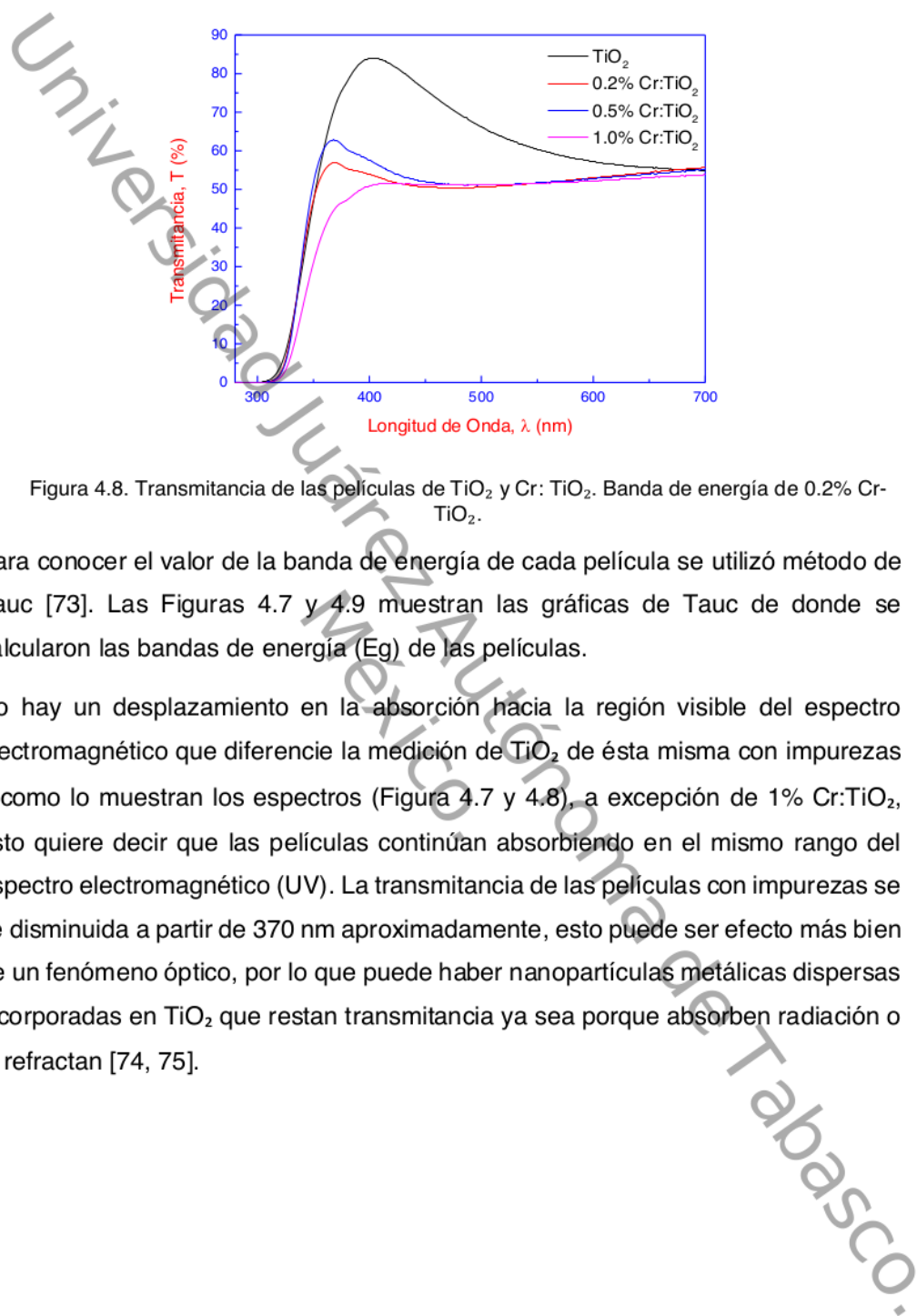


Figura 4.8. Transmitancia de las películas de TiO_2 y Cr:TiO_2 . Banda de energía de 0.2% Cr:TiO_2 .

Para conocer el valor de la banda de energía de cada película se utilizó método de Tauc [73]. Las Figuras 4.7 y 4.9 muestran las gráficas de Tauc de donde se calcularon las bandas de energía (E_g) de las películas.

No hay un desplazamiento en la absorción hacia la región visible del espectro electromagnético que diferencie la medición de TiO_2 de ésta misma con impurezas a como lo muestran los espectros (Figura 4.7 y 4.8), a excepción de 1% Cr:TiO_2 , esto quiere decir que las películas continúan absorbiendo en el mismo rango del espectro electromagnético (UV). La transmitancia de las películas con impurezas se ve disminuida a partir de 370 nm aproximadamente, esto puede ser efecto más bien de un fenómeno óptico, por lo que puede haber nanopartículas metálicas dispersas incorporadas en TiO_2 que restan transmitancia ya sea porque absorben radiación o la refractan [74, 75].

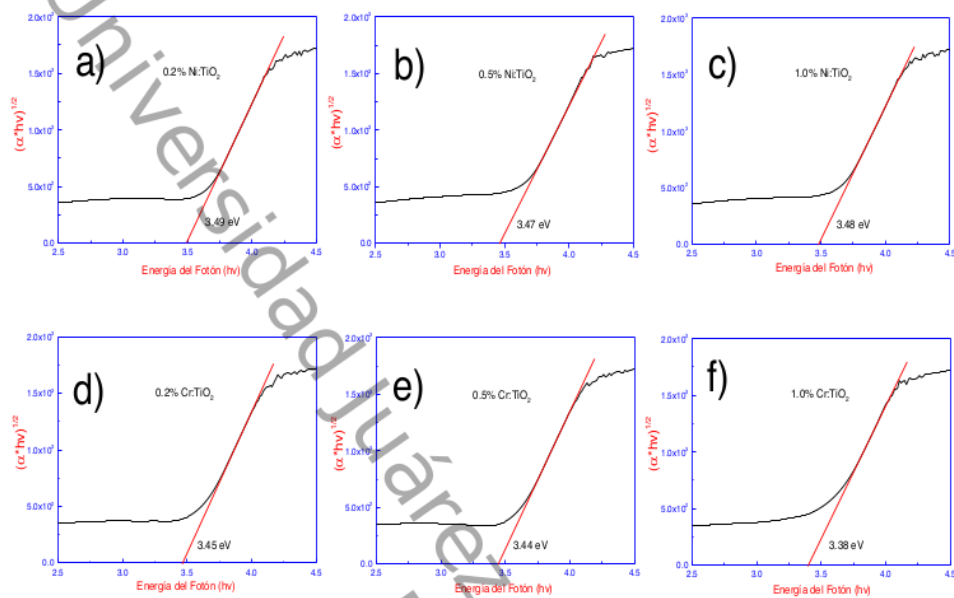


Figura 4.9. Gráficas de Tauc de a) 0.2% Ni: TiO_2 , b) 0.5 % Ni: TiO_2 , c) 1.0 % Ni: TiO_2 , d) 0.2 % Cr: TiO_2 , e) 0.5 % Cr: TiO_2 y f) 1.0 % Cr: TiO_2 .

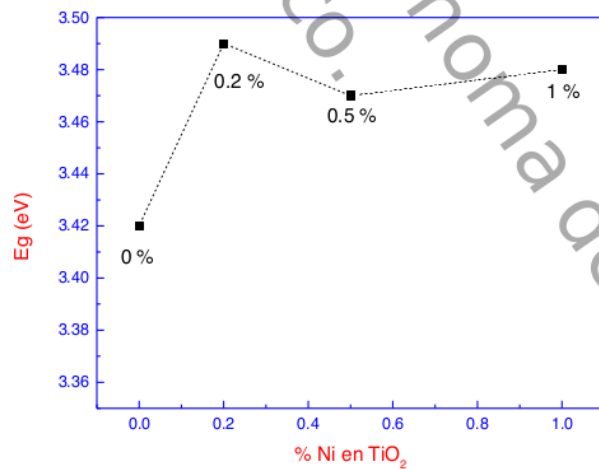


Figura 4.10. Variación de la banda de energía respecto a la concentración de Niquel en el TiO_2 .

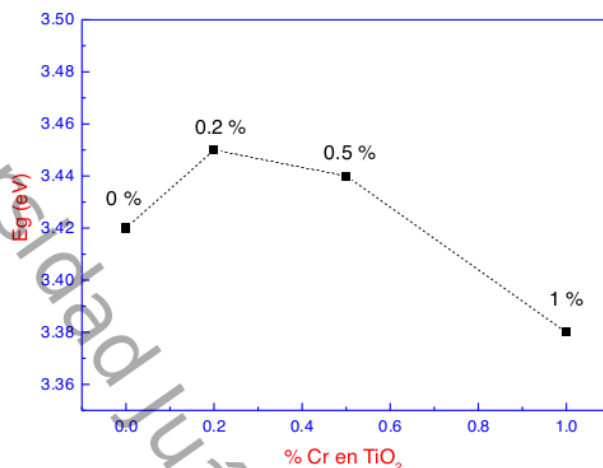


Figura 4.11. Variación de la banda de energía respecto a la concentración de Cromo en el TiO_2 .

Se observa una variación en la banda de energía al incorporar Ni^{2+} en TiO_2 (Figura 4.10), un aumento respecto a la banda de energía calculada para TiO_2 , el aumento de la banda de energía puede ser causada por la formación de óxido de níquel (NiO) con una brecha de energía de 3.6 eV donde la transición electrónica es producida entre bandas de NiO y TiO_2 como lo muestra la Figura 4.12a, en donde los electrones de la banda de valencia del TiO_2 brincan a la banda de conducción del NiO [68, 76, 77]. El cambio de las bandas de energías de las películas con incorporación de Ni^{2+} es relativamente insignificante, esto puede deberse al hecho de que las vacancias de oxígeno se forman en la superficie y no son tan extensas en la red para conducir a la formación de niveles de energía por encima de la banda de valencia del TiO_2 [78]. En las películas con incorporación de Cr^{3+} hay un ligero aumento considerado como relativamente insignificante en el band gap en 0.2 y 0.5% Cr respecto al TiO_2 puro y una disminución con 1.0% Cr (Figura 4.11). En el caso de 1% Cr: TiO_2 existe un desplazamiento hacia la región visible y la banda de energía tiene una disminución de 3.42 a 3.38 eV, esto es atribuido a que la presencia de 1% peso Cr proporciona una mayor absorción en la región de luz visible, esto es

debido a la adición de nuevos niveles de energía en el TiO_2 bajo la banda de conducción que reducen su brecha de energía como lo muestra la Figura 4.12b, en donde los electrones pasan de la banda de valencia del TiO_2 a la banda E, (nivel de energía de Cr adicionado entre las bandas del TiO_2) y posteriormente a la banda de conducción [79, 80].

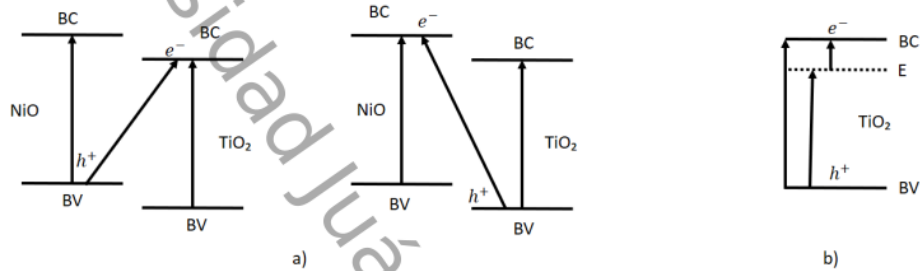


Figura 4.12. Transición entre bandas de energía de a) NiO-TiO_2 y 1% peso Cr:TiO_2 .

4.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se realizó análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) en un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-6010LA para determinar la composición elemental de las películas haciendo mapeos en distintos puntos de éstas en áreas de 0.14 mm^2 , en las Figuras 4.13 y 4.14 se muestran resultados de dispersión de energía obtenidos por el equipo.

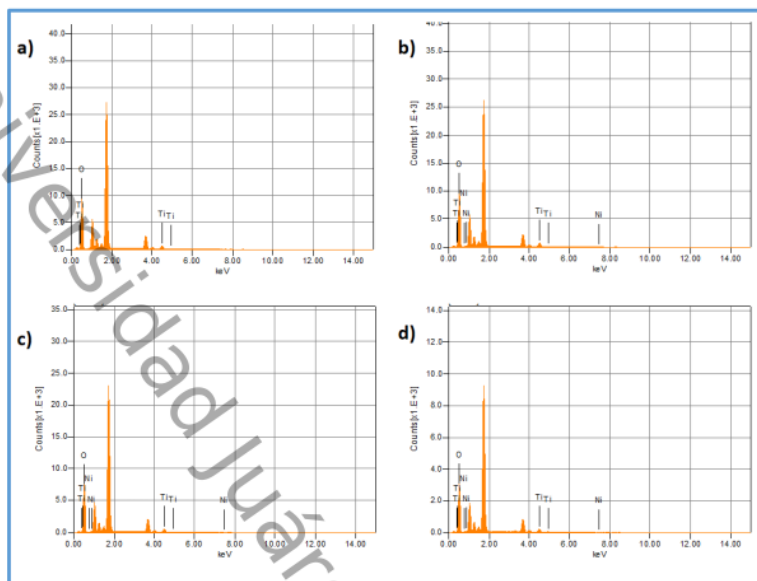


Figura 4.13. Análisis Elemental EDS. a) TiO_2 puro, b) 0.2% Ni: TiO_2 , c) 0.5% Ni: TiO_2 and d) 1.0% Ni: TiO_2 .

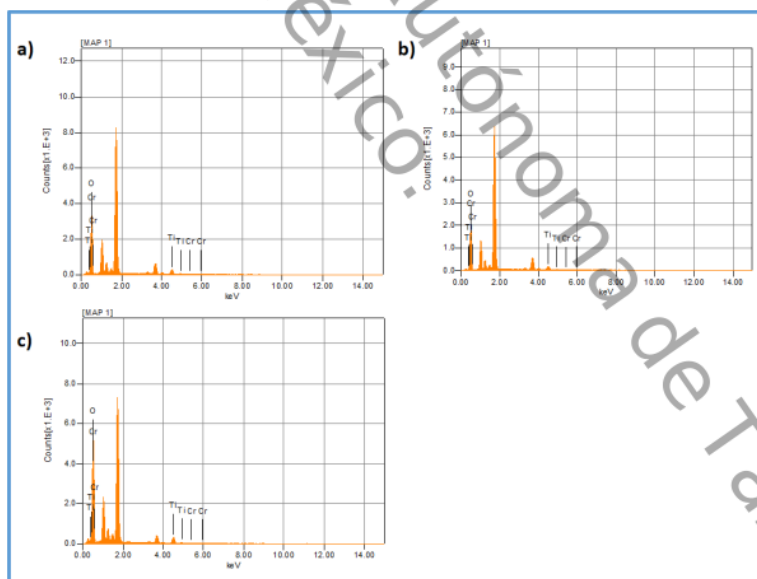


Figura 4.14. Análisis Elemental EDS. a) 0.2% Cr: TiO_2 , b) 0.5% Cr: TiO_2 , c) 1.0% Cr: TiO_2 .

Se encontró la presencia de titanio y oxígeno, sin embargo, en estos resultados la presencia de Ni y Cr en distintas concentraciones en peso (0.2, 0.5 y 1%) en las películas TiO_2 no es detectada de acuerdo a las gráficas, se cree que el factor principal por el cual no aparecen es debido a que la cantidad de material sobre el sustrato es muy poca y el volumen que abarca el haz radiante del equipo para efectuar el análisis mayormente detecta al sustrato y poco involucra al TiO_2 impurificado y además se deduce que las especies de metal no están homogéneamente distribuidas. La Figura 4.15 muestra un diagrama representativo de la medición [81].

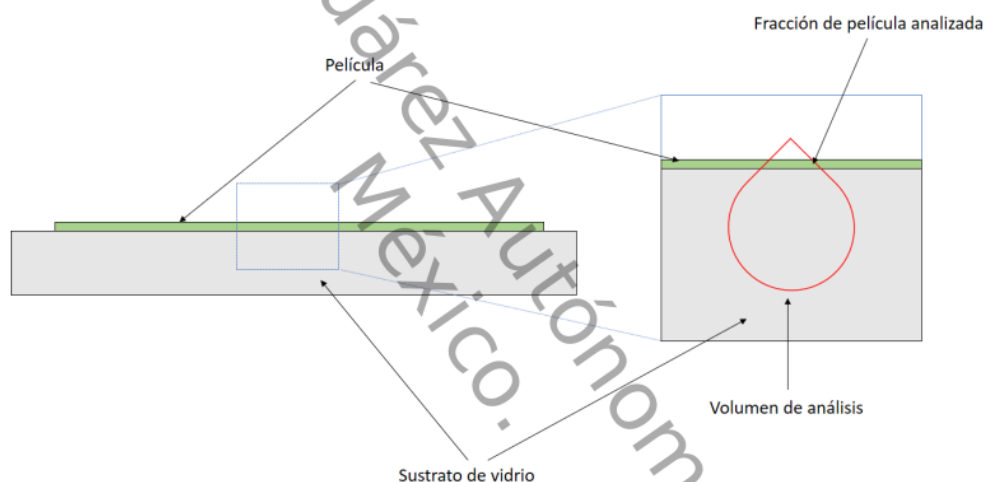


Figura 4.15. Representación del análisis EDS en películas de $\text{TiO}_2:\text{M}^+$.

4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las películas se caracterizaron también en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) JEOL JEM-2100. En la Figura 4.16 se muestra la micrografía HRTEM de TiO_2 de campo luminoso en donde se obtuvo el SAED (Selected Area Electron Diffraction) que es la imagen inferior derecha a través

de FFT (Fast Fourier Transform) que es la imagen superior derecha para calcular la distancia interplanar del material, este análisis se procesó en el programa Digital Micrograph. De este modo se estimó un valor de $3.6 \text{ \AA}$, mismo que es correspondiente a la distancia interplanar del TiO_2 anatasa en el plano (101) de acuerdo con el PDF Card No. 21 1272 confirmando los resultados de Rayos X.

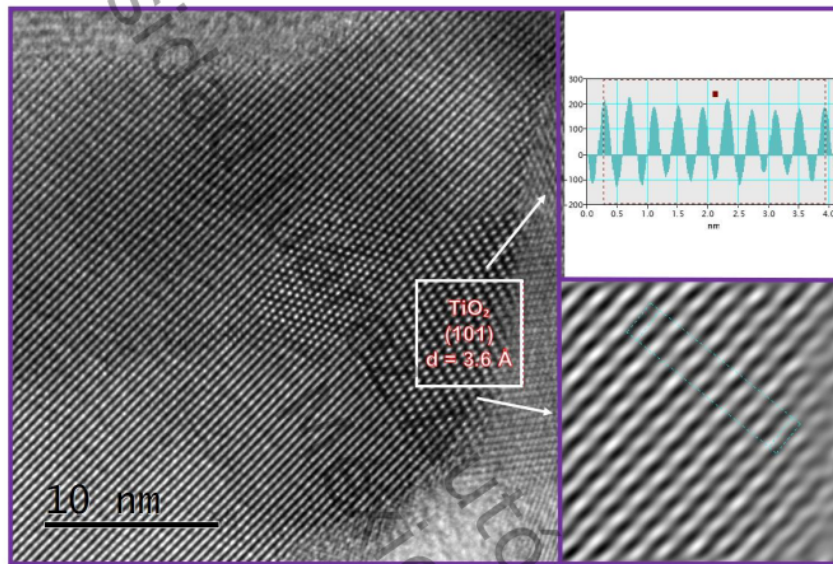


Figura 4.16. Micrografía de HRTEM de TiO_2 .

La Figura 4.17 muestra la micrografía HRTEM de la película 1% $\text{Ni}:\text{TiO}_2$, se calculó la distancia interplanar de la forma en que se calculó para TiO_2 y se estimó el valor $2.3 \text{ \AA}$ que corresponde a la distancia interplanar del TiO_2 anatasa en el plano (103) y el valor $2.0 \text{ \AA}$ correspondiente a la distancia interplanar del Ni en el plano (111) de acuerdo al PDF Card No. 65 2865. Así mismo, en la micrografía de la película 1% $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ mostrada en la Figura 4.18, se obtuvo un valor de $2.4 \text{ \AA}$, lo que se atribuye a la distancia interplanar del TiO_2 anatasa en el plano (004) y el valor $2.0 \text{ \AA}$ que corresponde a la distancia interplanar del Cr en el plano (110) de acuerdo con el PDF Card No. 06 0694. Las micrografías HRTEM revelan claramente la alta cristalinidad del TiO_2 que pueden verse en las franjas de la red dentro de la estructura, sin embargo, para 1% $\text{Ni}:\text{TiO}_2$ y 1% $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ las franjas de la red son visibles pero no tan altas como en TiO_2 , esto es atribuido a nanopartículas de

metales como resultado de la reducción de algunos iones metálicos Ni^{2+} y Cr^{3+} en la superficie de TiO_2 durante el proceso de síntesis de acuerdo con lo reportado por Zhang en 2017, de esta manera se confirma la presencia de Ni y Cr en el TiO_2 [82-84].

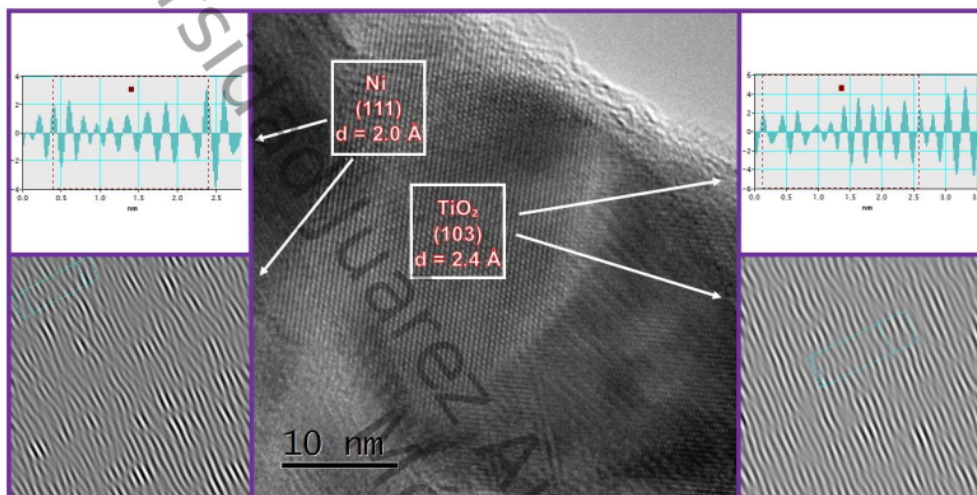


Figura 4.17. Micrografía de HRTEM de 1% Ni:TiO₂.

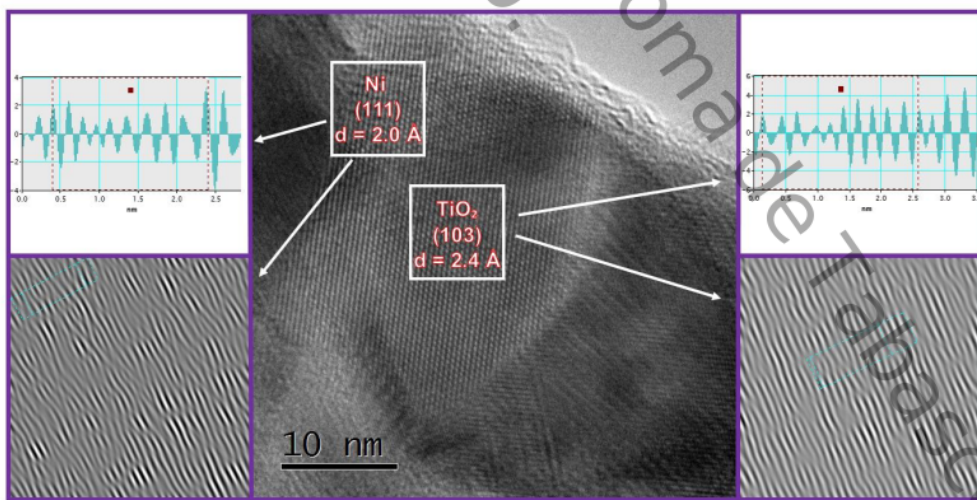


Figura 4.18. Micrografía de HRTEM de 1% Cr:TiO₂.

4.6. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La morfología superficial de las películas se analizó por medio de imágenes topográficas que se obtuvieron a través de un Microscopio de Fuerza Atómica Nanosurf FlexAFM, el cual se operó con un voltaje de punta de 0 V y en un entorno de medición de aire. La Figura 4.19 muestra la morfología superficial del TiO_2 en 3D. En la Figura 4.20 se muestran las morfologías superficiales en 3D de las películas de Ni:TiO_2 y Cr:TiO_2 . Se observa que la morfología superficial en las películas con impurezas de Cr fue modificada, esto podría deberse por el cambio de tamaño de cristal encontrado por los datos de XRD [85].

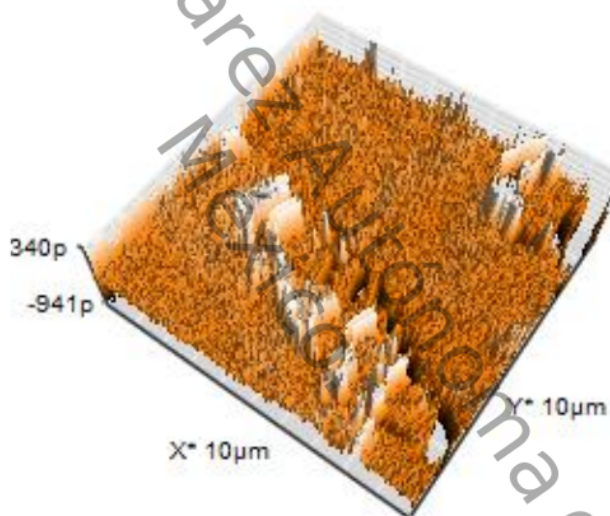


Figura 4.19. Imagen AFM de TiO_2 .

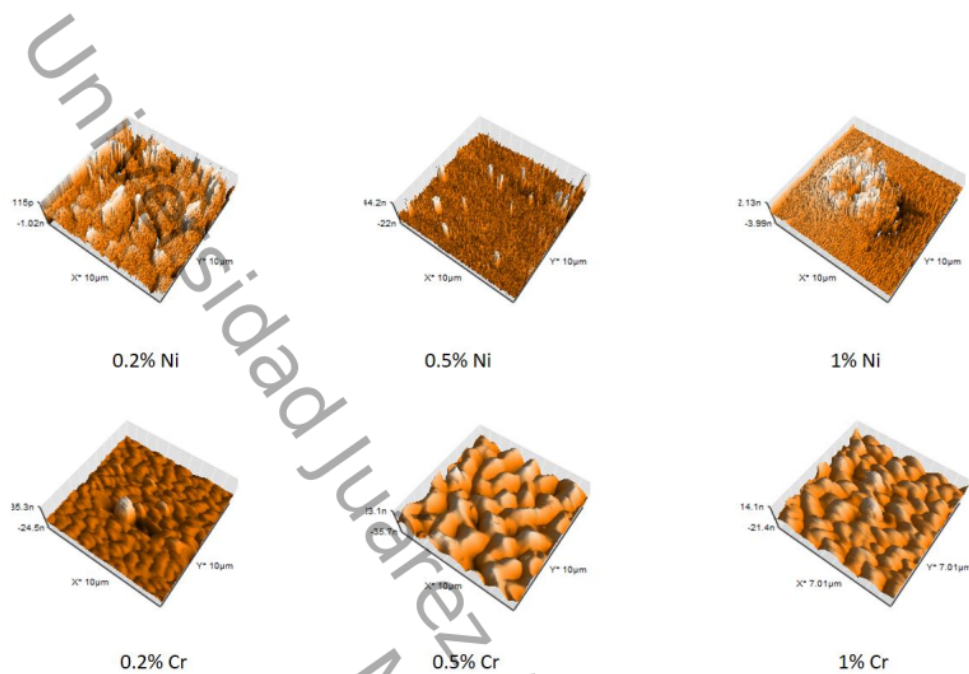


Figura 4.20. Imágenes 3D-AFM de películas de TiO_2 con Ni y Cr.

Tabla 4.1. Rugosidad de las películas de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{:Ni}$ y $\text{TiO}_2\text{:Cr}$.

Muestra	Área (pm^2)	Rugosidad (pm)
TiO_2	3.091	274
0.2% Ni: TiO_2	3.091	534
0.5% Ni: TiO_2	3.091	573
1% Ni: TiO_2	3.091	326
0.2% Cr: TiO_2	3.091	277
0.5% Cr: TiO_2	3.091	345
1% Cr: TiO_2	3.091	526

La evaluación de los patrones de superficie se llevó a cabo mediante la estimación de la rugosidad de la película, esta información es proporcionada por las imágenes. La rugosidad estimada de las películas es de un promedio de 407 pm, estos datos se encuentran en la Tabla 4.1 en donde se observa que la rugosidad con impurezas

de Ni es mayor que la del TiO_2 , sin embargo, disminuye con un porcentaje en peso de 1% Ni, y las películas con impurezas de Cr aumentan la rugosidad conforme aumenta el porcentaje de Cr. Con estos valores de rugosidad (menor a 1 nm), las películas son consideradas lisas y densas, lo cual indica que son películas compactas que cumplen esta propiedad para funcionar como fotoanodo el cual es medio de transporte de electrones en una DSSC, y además, la rugosidad es inferior a 1 nm, por lo que no hay cambios significativos a diferentes concentración en peso Ni^{2+} y Cr^{3+} , sin embargo estos pequeños cambios se deben a ligeras deformaciones mecánicas debido a la adición de estos iones [86-88]. La baja rugosidad de las películas puede atribuirse a que son altamente uniformes debido a las pequeñas velocidades de depósito (1 mm/s) [89].

4.7. Evaluación fotoelectroquímica

Se llevó a cabo una evaluación fotoelectroquímica a las películas con el fin de medir la sensibilidad a la luz para transportar corriente, para ello se ocupó un potencióstato galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N mediante una cronoamperometría en la que se midió la corriente con un voltaje aplicado de 1 Volts durante 300 segundos con iluminación intermitente cada 10 segundos utilizando una lámpara de halógeno de 300 W OSRAM J338 emitiendo una radiación con longitud de onda en la región Uv y visible (500-280 nm). La Figura 4.21 muestra los resultados obtenidos de las películas de TiO_2 y Ni:TiO_2 , donde se puede observar que en las películas con 0.2 y 0.5 % de Ni^{2+} hay una estabilidad en la corriente con valores muy cercanos a los de TiO_2 , del mismo modo que con las películas con 0.2, 0.5 y 1 % Cr (Figura 4.22), lo que conduce a películas más densa con mayor absorción de luz. Sin embargo, la película con 1 % Ni supera el valor de corriente del TiO_2 en presencia de luz [90].

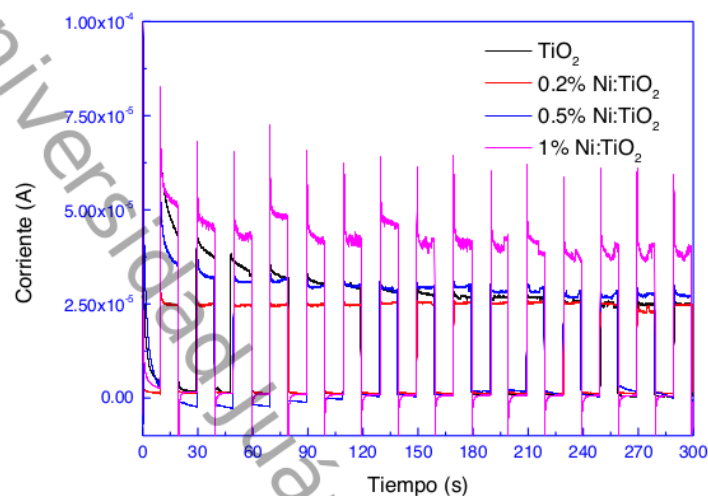


Figura 4.21. Gráficas I vs t de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Ni}$.

La Figura 4.23 compara la respuesta a la luz para conducir electricidad de las películas de TiO_2 , 1% Ni:TiO_2 y 1% Cr:TiO_2 , siendo la película 1% Ni:TiO_2 con mayor conducción eléctrica en presencia de luz, esto puede deberse a las siguientes razones: (a) disminución de la resistividad debido a la incorporación del Ni^{2+} en las películas de TiO_2 que conduce a una mayor recolección de corriente en los electrodos, (b) la porosidad de la película disminuye con la incorporación de Ni^{2+} . La presencia de vacancias de oxígeno en la superficie del material se asocia principalmente en los sitios de captura de electrones en la superficie por lo que se sugiere que la presencia de las vacancias de oxígeno promueve la reacción de oxidación en la celda electroquímica aumentando o disminuyendo el potencial de oxidación de la banda de valencia de TiO_2 y TiO_2 impurificado y en función de esto, se atribuye la diferencia de intensidad de corriente transportada en las películas en presencia de luz [90].

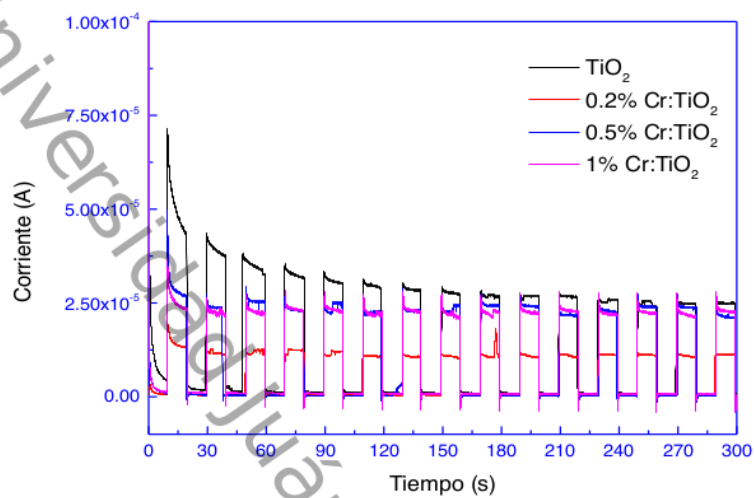


Figura 4.22. Gráficas I vs t de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Cr}$.

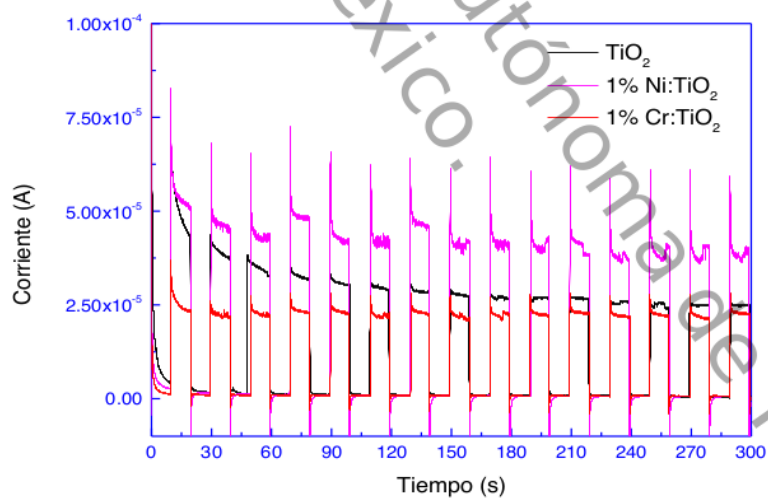


Figura 4.23. Gráficas I vs t de TiO_2 , 1% Ni: TiO_2 y 1% Cr: TiO_2

CAPÍTULO V. Conclusión

- Se ha sintetizado películas delgadas de TiO_2 , Ni:TiO_2 (0.2, 0.5 y 1 % en peso) y Cr:TiO_2 (0.2, 0.5 y 1 % en peso) por el método de sol-gel y depositadas por la técnica de dip-coating, donde se obtiene la fase anatasa.
- La adición de iones Ni^{2+} en TiO_2 puede llegar a reducir el tamaño de cristalito un 13%, sin embargo, una parte se oxida en la superficie durante el proceso de síntesis y otra se reduce y con la adición de iones Cr^{3+} en TiO_2 se reduce el tamaño de cristalito hasta un 44%. La dispersión de especies Ni^{2+} y Cr^{3+} no es homogénea.
- La brecha de energía del TiO_2 con incorporación de Ni^{2+} aumenta, y con Cr^{3+} en cantidades de 0.2 y 0.5 % peso se mantiene, y con 1% disminuye.
- Mediante la técnica de depósito dip-coating se obtienen películas densas y lisas con rugosidad menor a 1 nm con una velocidad de introducción/retiro de sustrato a la solución sol de 1 mm/s.
- La conducción de electricidad en respuesta a la luz de las películas es afectada por la adición de iones Ni^{2+} y Cr^{3+} porque alteran la resistividad del material.
- Los iones incorporados en TiO_2 no son introducidos en la red de forma sustitutiva o intersticial, solo en la superficie.
- Los resultados obtenidos permiten proponer a las películas 1% peso Ni:TiO_2 y 1% peso Cr:TiO_2 para evaluar su rendimiento como fotoelectrodos en celdas solares sensibilizadas con colorante.

Perspectivas

- Caracterizar mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X las muestras de TiO_2 con incorporación de Ni^{2+} y Cr^{3+} y analizar la estequiometría y estructura electrónica del material con el propósito de conocer y soportar a detalle cómo están presentes los iones en el TiO_2 .
- Realizar la celda solar sensibilizada con colorante y aplicar las películas como fotoánodo y estudiar la eficiencia de éstas.
- Sintetizar las películas con un ligero aumento de la concentración de metales de transición (Ni^{2+} y Cr^{3+}) en donde pueda ser detectado por equipos de rayos X, Raman y la técnica EDS, y estudiar los efectos en sus propiedades morfológicas, ópticas, estructurales y fotoelectroquímica.

Referencias

- [1] P. G. V. Sampaio, «Photovoltaic solar energy: Conceptual framework,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, pp. 590-601, 2017.
- [2] S. Mohanty, «Forecasting of solar energy with application for a growing economy like India: Survey and implication,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, pp. 539-553, 2017.
- [3] J. Polo, «On the use of reference modules as irradiance sensor for monitoring and modelling rooftop PV systems,» *Renewable Energy*, vol. 106, pp. 186-191, 2017.
- [4] M. d. I. Mora, «Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 165, pp. 59-71, 2017.
- [5] T. V. S. S. P. Sashank, «Fabrication and Experimental Investigation on Dye Sensitized Solar Cells Using Titanium Dioxide Nano Particles,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, pp. 3918-3925, 2017.
- [6] S. S. Nemala, «Liquid phase high shear exfoliated graphene nanoplatelets as counter electrode material for dye-sensitized solar cells,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 499, pp. 9-16, 2017.
- [7] J. Gong, «Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, pp. 234-246, 2017.
- [8] Y. Xiang, «TiO₂ photoanode surface modification via combined action of samarium and titanium salt in dye-sensitized solar cells,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 165, pp. 45-51, 2017.
- [9] P. C. C. Vela, «Electrochemical process in solar cells sensibilized with a natural dye,» *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, vol. 56, pp. 3-10, 2012.
- [10] I. Zama, «Preparation of TiO₂ paste starting from organic colloidal suspension for semi-transparent DSSC photo-anode application,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 61, pp. 137-144, 2017.
- [11] R. Yang, «Fabrication of TiO₂ hollow microspheres assembly from nanosheets (TiO₂-HMSs-NSs) with enhanced photoelectric conversion efficiency in DSSCs and photocatalytic activity,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 210, pp. 184-193, 2017.
- [12] M. Bhogaita, «Synthesis and characterization of TiO₂ thin films for DSSC prototype,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, pp. 2052-2061, 2016.

- [13] J. Bahadur, «Structural and magnetic properties of reduced graphene oxide-TiO₂ nanoflower composite,» *Physica E*, vol. 90, pp. 98-103, 2017.
- [14] B. Astinchap, «Effect of sputtering power on optical properties of prepared TiO₂ thin films by thermal oxidation of sputtered Ti layers,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 63, pp. 169-175, 2017.
- [15] D. Dahlan, «Synthesis of two-dimensional nanowall of Cu-Doped TiO₂ and its application as photoanode in DSSCs,» *Physica E*, vol. 91, pp. 185-189, 2017.
- [16] C.-C. Chen, «Effects of surface hydroxyl group density on the photocatalytic activity of Fe³⁺-doped TiO₂,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 632, pp. 326-334, 2015.
- [17] N. R. Mathews, «Structural and spectroscopic study of the Fe doped TiO₂ thin films for applications in photocatalysis,» *Physica Status Solidi C*, vol. 1, pp. 219-223, 2009.
- [18] L. M. Torres-Martinez, «Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel,» *Ingenierías, Instituto de Ingeniería Civil, AUNL*, vol. XIV, n° 53, pp. 23-34, 2011.
- [19] B. Parveen, «Room-temperature ferromagnetism in Ni-doped TiO₂ diluted magnetic semiconductor thin films,» *Journal of Applied Research and Technology*, vol. 15, pp. 132-139, 2017.
- [20] R. Dubey, «Investigation of structural and optical properties of pure and chromium doped TiO₂ nanoparticles prepared by solvothermal method,» *Results in Physics*, pp. 1-6, 2017.
- [21] K. A. Michalow, «Flame-made visible light active TiO₂:Cr photocatalysts: Correlation between structural, optical and photocatalytic properties,» *Catalysis Today*, vol. 209, pp. 47-53, 2013.
- [22] R. Moussaoui, «Sol-gel synthesis of highly TiO₂ aerogel photocatalyst via high temperature supercritical drying,» *Journal of Saudi Chemical Society*, pp. 1-10, 2017.
- [23] L. Zhao, «Fabrication and application of mesoporous TiO₂ film coated on Al wire by sol-gel method with EISA,» *Applied Surface Science*, vol. 402, pp. 369-371, 2017.
- [24] Y. Wang, «Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, pp. 2139-2177, 2014.
- [25] A. Bouarioua, «Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 1565-1574, 2017.

- [26] R. Renugadevi, «Preparation of Co doped TiO₂ nano thin films by Sol Gel technique and photocatalytic studies of prepared films in tannery effluent,» *Optik*, vol. 127, pp. 10127-10134, 2016.
- [27] K. W. Böer, Handbook of the physics of Thin-Films Solar Cells, New York: Springer, 2013.
- [28] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana, 2006.
- [29] J. F. Shackelford, Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros, Madrid, España: Pearson Prentice Hall, 2007.
- [30] R. Chang, Química, Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana, 2013.
- [31] G. Qing, «Fundamental Processes in Surface Photocatalysis on TiO₂,» *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 32, pp. 28-47, 2016.
- [32] H. Peng, «First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO₂,» *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, vol. 20, pp. 1-6, 2008.
- [33] R. Rawat, «Thermodynamic study of solar photovoltaic energy conversion: An overview,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 71, pp. 630-638, 2017.
- [34] S. Sharma, «Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 529-537, 2017.
- [35] M. Jafarzadeh, «Recent progresses in solar cells: Insight into hollow micro/nano-structures,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 64, pp. 543-568, 2016.
- [36] S. Surya, «Synthesis and study of photovoltaic performance on various photoelectrode materials for DSSCs: Optimization of compact layer on nanometer thickness,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 102, pp. 424-441, 2017.
- [37] D. Sengupta, «Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 356-376, 2016.
- [38] N. Kumara, «Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, pp. 301-317, 2017.
- [39] S. S. Alias, «ZnO Nanocrystalline Metal Oxide Semiconductor Via Sol Gel Method,» de *Synthesis of Zinc Oxide by Sol-Gel Method for Photoelectrochemical Cells*, New York, Springer, pp. 1-8, 2014.
- [40] C. B. Marien, «TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, pp. 1-6, 2016.

- [41] M. Abdullah, «Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, pp. 212-225, 2017.
- [42] M. Boutinguiza, «Synthesis of titanium oxide nanoparticles by Ytterbium fiber laser ablation,» *Physics Procedia*, vol. 41, pp. 787-793, 2013.
- [43] N. Rahimi, «Review of functional titanium oxides. I: TiO_2 and its modifications,» *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 44, pp. 86-105, 2016.
- [44] P. Mathumba, «Synthesis and characterisation of titanium dioxide nanoparticles prepared within hyperbranched polyethylenimine polymer template using a modified sol-gel method,» *Materials Letters*, vol. 195, pp. 172-177, 2017.
- [45] D. P. Macwan, «A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications,» *J Mater Sci*, vol. 46, pp. 3669-3686, 2011.
- [46] S. Park, «Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 114, pp. 1-22, 2017.
- [47] B. Brasjen, «Dip-coating of chemically patterned surfaces,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, pp. 565-568, 2011.
- [48] C. J. BRINKER, «FUNDAMENTALS OF SOL-GEL DIP COATING,» *Thin Solid Films*, vol. 201, pp. 97-108, 1991.
- [49] E. D. Olsen, *Métodos Ópticos de Análisis*, Barcelona, España: Reverté, 2003.
- [50] D. A. Skoog, *Fundamentos de Química Analítica*, México: Thomson Learning, 2005.
- [51] N. P. Aguilar, «Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, S. C.,» [En línea]. Available: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>. [Último acceso: 22 Mayo 2017].
- [52] S. Ito, «Vibration isolator carrying atomic force microscope's head,» *Mechatronics*, vol. 44, pp. 32-41, 2017.
- [53] S. Wang, «Investigation of coal components of Late Permian different ranks bark coal using AFM and Micro-FTIR,» *Fuel*, vol. 187, pp. 51-57, 2017.
- [54] E. A. López, «El microscopio de fuerza atómica, métodos y aplicaciones,» *Revista de la Universidad del Valle de Guatemala*, vol. 28, pp. 14-23, 2014.
- [55] J. H. Ballesteros, «FOTORRESPUESTA DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ DOPADAS CON PLATA,» *REVISTA COLOMBIANA DE FISICA*, vol. 33, n° 2, pp. 254-258, 2001.
- [56] K. A. Robinson, *Análisis Instrumental*, Madrid, España: Prentice Hall, 2001.
- [57] D. A. Skoog, *Principios de Análisis instrumental*, Madrid, España: McGraw-Hill, 2001.

- [58] R. Sonawane, «Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 744-750, 2002.
- [59] T. L. Brown, Química la ciencia central, México: Paerson Educación, 2004.
- [60] OSRAM, «OSRAM,» [En línea]. Available: http://www.osram-latam.com/osram_latam/index.jsp. [Último acceso: 15 Julio 2017].
- [61] H. Jiang, «Pr, N, and P tri-doped anatase TiO₂ nanosheets with enhanced photocatalytic activity under sunlight,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 1068-1077, 2014.
- [62] K. Yang, «Enhanced photoelectrocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanotubes modified with polyaniline,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 27, pp. 777-784, 2014.
- [63] O. Avilés-García, «W and Mo doped TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activity,» *Fuel*, vol. 198, pp. 31-41, 2017.
- [64] M. Duta, «Nb-doped TiO₂ sol–gel films for CO sensing applications,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp. 397-404, 2016.
- [65] N. Bsiri, «Morphological, structural and ellipsometric investigations of Cr doped TiO₂ thin films prepared by sol–gel and spin coating,» *Ceramics International*, vol. 42, pp. 10599-10607, 2016.
- [66] H. M. Yadav, «Synthesis and visible light photocatalytic antibacterial activity of nickel-doped TiO₂ nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 294, pp. 130-136, 2014.
- [67] A. V. Vinogradov, «Low-temperature sol–gel synthesis of crystalline materials,» *RSC Advances*, vol. 4, pp. 45903-45919, 2014.
- [68] L.-y. QIAO, «Characterization and photoelectrochemical performance of Zn-doped TiO₂ films by sol–gel method,» *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, pp. 2109-2116, 2016.
- [69] S. M. AL-Jawad, «Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO₂ thin films for antimicrobial activity,» *Optik*, vol. 142, pp. 42-53, 2017.
- [70] T. T. Loan, «Effect of Cr³⁺ concentration on structural and optical properties of TiO₂:Cr³⁺ anatase and rutile phases,» *Optical Materials*, vol. 69, pp. 30-37, 2017.
- [71] M. C. Mathpal, «Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles,» *Chemical Physics Letters*, vol. 555, pp. 182-186, 2013.

- [72] W. Chakhari, «Fe-doped TiO₂ nanorods with enhanced electrochemical properties as efficient photoanode materials,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 708, pp. 862-870, 2017.
- [73] K. Usha, «Effect of Ag-doped TiO₂ thin film passive layers on the performance of photoanodes for dye-sensitized solar cells,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 43, pp. 14-24, 2016.
- [74] S. D. Sharma, «Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 314, pp. 40-46, 2006.
- [75] J. Huang, «Nickel sulfide modified TiO₂ nanotubes with highly efficient photocatalytic H₂ evolution activity,» *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, pp. 136-140, 2016.
- [76] S. Rajeh, «Experiments on ZnO:Ni thin films with under 1% nickel content,» *Optics & Laser Technology*, vol. 69, pp. 113-121, 2015.
- [77] A. J. Haider, «TiO₂/Ni composite as antireflection coating for solar cell application,» *Optics Communications*, vol. 370., pp. 263-266, 2016.
- [78] R. G. Nair, «The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO₂: A Mechanistic approach,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 345, pp. 36-53, 2017.
- [79] T. H. Jun, «Hydrophilicity of anatase TiO₂/Cr-doped TiO₂ thin films with different band gaps,» *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 2609-2612, 2012.
- [80] D. I. Anwar, «Synthesis of Fe-TiO₂ Composite as a Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue,» *Procedia Chemistry*, vol. 17, pp. 49-54, 2015.
- [81] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, 2003.
- [82] S. Chettibi, «Structural and Catalytic Characterization of Radiation-Induced Ni/TiO₂ Nanoparticles,» *Catalysis Letter*, vol. 143, pp. 1166-1174, 2013.
- [83] Y. Zhang, «Hydrothermal preparation of Ag-TiO₂ nanostructures with exposed {001}/{101} facets for enhancing visible light photocatalytic activity,» *Ceramics International*, vol. 43, pp. 3118-3126, 2017.
- [84] A. Trenczek-Zajac, «Influence of Cr on structural and optical properties of TiO₂:Cr nanopowders prepared by flame spray synthesis,» *Journal of Power Sources*, vol. 194, pp. 104-111, 2009.
- [85] S. Nezar, «Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates,» *Applied Surface Science*, vol. 395, pp. 172-179, 2017.
- [86] K. Kollbek, «Optical and electrical properties of Ti(Cr)O₂:N thin films deposited by magnetron co-sputtering,» *Applied Surface Science*, vol. 380, pp. 73-82, 2016.

- [87] D. Vokoun, «Ni-TiO₂ nanocomposite films and their magnetic properties,» *Physica B*, vol. 503, pp. 44-50, 2016.
- [88] L. Ma, «In-situ fabrication of CNT/TiO₂ interpenetrating network film on nickel substrate by chemical vapour deposition and application in photoassisted water electrolysis,» *Catalysis Communications*, vol. 21, pp. 27-31, 2012.
- [89] T. Chen, «Effect of Ion Beam Bombarding on Stress in TiO₂ Thin Films,» *Physics Procedia*, vol. 18, pp. 136-142, 2011.
- [90] Z. Shan, «Highly Effective Silver/Semiconductor Photocatalytic Composites Prepared by a Silver Mirror Reaction,» *Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 15423-15428, 2008.

Anexos

A1. Medición de espesor de película

El espesor de las películas fue medido por microscopía electrónica de barrido, colocandouna muestra (película sobre sustrato de vidrio) de aproximadamente 1 cm x 1 cm de forma horizontal, de manera que al aumentar la imagen se lograra identificar la película sobre la superficie del sustrato y medir su espesor, así como lo muestra la figura siguiente:

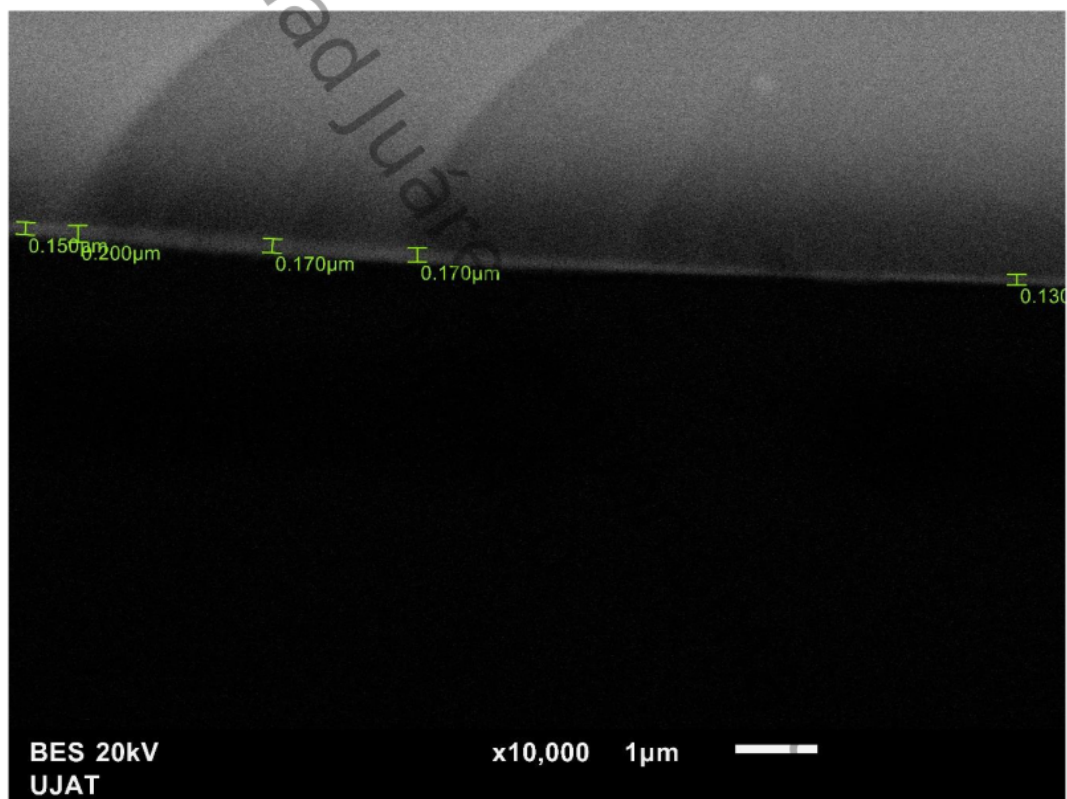


Figura A1. Película de TiO_2 con un espesor de aproximadamente 170 nm medido en SEM.

También se midió por medio de un perfilómetro KLA Tencor D-600, en donde el equipo por diferencia de distancia que calcula mediante una aguja y sus componentes ópticos del sustrato de vidrio y del sustrato con depósito de película logra estimar el espesor de la película, la figura siguiente muestra la gráfica de resultado al medir el espesor de una película de TiO_2 .

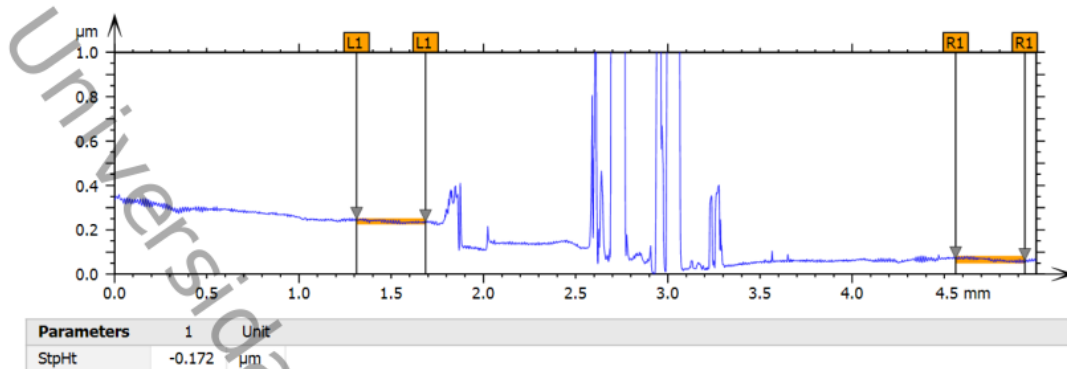


Figura A2. Película de TiO_2 con un espesor de aproximadamente 172 nm medido en un perfilómetro.

A2. Cálculo de brecha de energía

Para determinar la brecha de energía de las películas empleando las gráficas de Tauc se consideran los resultados del espectrofotómetro UV-Vis en donde se obtienen los datos longitud de onda (nm) vs % Transmítancia.

Los datos de %Transmítancia (%T) se convierten a transmítancia (T):

$$T = \frac{\%T}{100}$$

Se calcula el coeficiente de absorción α de acuerdo a la siguiente formula:

$$\alpha = \frac{\ln \frac{1}{T}}{e}$$

Donde Ln es logaritmo natural y e es el espesor de la película en cm.

Se calcula la energía del fotón (hv) en eV, mediante la siguiente ecuación a partir de los datos de longitud de onda (λ):

$$hv = \frac{1.24}{\lambda * 0.001}$$

posteriormente se realiza el producto $(h\nu * \alpha)^n$, donde n depende de la transición electrónica del material, para TiO_2 $n=1/2$ por ser de transición indirecta permitida.

Se grafica $h\nu$ vs $(h\nu * \alpha)^n$, se considera la recta a como muestra la siguiente figura:

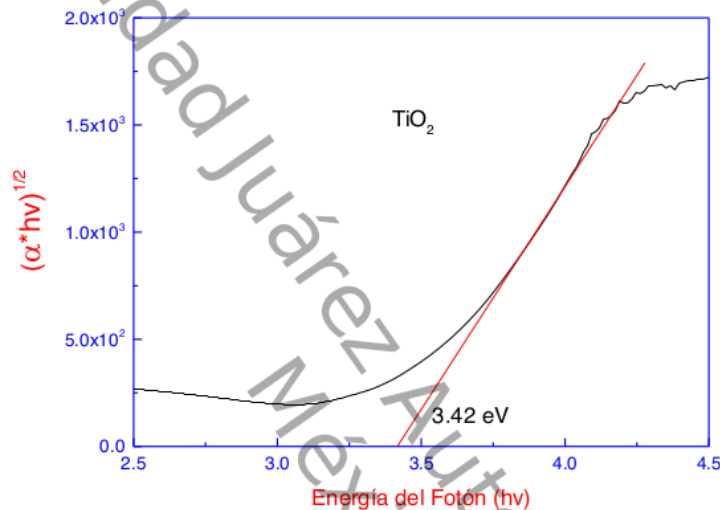


Figura A3. Gráfica $h\nu$ vs $(h\nu * \alpha)^n$ calculado para TiO_2 .

La línea roja es la parte recta graficada en donde se ubica la tendencia de absorción, considerando la ecuación de la recta $y=mx+b$, donde y es $(h\nu * \alpha)^n$, m es la pendiente de la recta, x es $h\nu$ y b el valor de y en donde intersecta con la línea (roja). Igualando y con cero se obtiene el valor de x ($h\nu$) que es la brecha de energía del material.

Síntesis de películas delgadas de TiO_2 con incorporación de metales de transición (Ni y Cr) para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas

ORIGINALITY REPORT

14%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	www.academia.edu Internet	760 words — 5%
2	www.coursehero.com Internet	257 words — 2%
3	edoc.pub Internet	207 words — 1%
4	bdigital.unal.edu.co Internet	139 words — 1%
5	revistas.ujat.mx Internet	138 words — 1%
6	upcommons.upc.edu Internet	123 words — 1%
7	tesis.ipn.mx Internet	107 words — 1%
8	www.ptolomeo.unam.mx:8080 Internet	92 words — 1%
9	www.docfm.cuvalles.udg.mx Internet	69 words — < 1%

10	repositorio.cidecuador.org Internet	67 words — < 1 %
11	www.yumpu.com Internet	58 words — < 1 %
12	tic.uis.edu.co Internet	51 words — < 1 %
13	epdf.pub Internet	43 words — < 1 %
14	repositorioinstitucional.buap.mx Internet	36 words — < 1 %
15	Muhammad Shakeel Ahmad, A K Pandey, Nasrudin Abd Rahim. "Enhanced Current Density Through Addition of CdTe in TiO ₂ Based Photoanode for DSSCs", 2018 International Conference on Intelligent and Advanced System (ICIAS), 2018 Crossref	32 words — < 1 %
16	archive.org Internet	32 words — < 1 %
17	repository.ub.ac.id Internet	32 words — < 1 %

EXCLUDE QUOTES ON
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF
EXCLUDE MATCHES < 30 WORDS