



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES

**Optimización de la síntesis de películas
delgadas de BiOCl aplicadas en celdas
solares sensibilizadas por colorante**

Por

Iván Alejandro Cid Ríos

Informe de Memoria de Título para optar al título de:

Ingeniero Civil de Materiales

Profesora Patrocinante: **Dra. Claudia Carrasco Carrasco**

Ingeniero Asesor: **Dr. (c) Luis Pizarro Castillo**

Diciembre 2025, Concepción, Chile

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.





Dedicado a quienes
han estado siempre:
mi mamá Silvia,
mi papá Luis
y mi hermano John.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por las bendiciones que me ha dado.

A quienes siempre han estado presentes: mi mamá Silvia, mi papá Luis y mi hermano John, les agradezco con toda mi alma su amor, nada soy sin ustedes.

A mi familia más cercana, por su fundamental apoyo en este proceso.

A mis amigos, que hicieron más grata esta etapa.

A mi profesora guía Dr. Claudia Carrasco, por sus consejos para enfrentar la última etapa de universidad y la vida profesional.

Al grupo TFEP por su ayuda anímica y académica para concluir mi memoria de título y en especial a Luis, mi mentor y asesor, quien me ayudó a comprender el tema de mi investigación y me enseñó las técnicas de laboratorio necesarias para llevar a cabo esto. Agradecer también al grupo el financiamiento para pagar mi pasantía en la Universidad de la Serena.

Al DIMAT por las clases y laboratorios impartidos, en especial a los funcionarios quienes siempre estuvieron disponibles cuando requerí de su ayuda para hacer mi memoria. Agradezco así mismo el financiamiento otorgado por el DIMAT para costear mi pasantía en la Universidad de La Serena.

A las personas que conocí durante mi pasantía en el laboratorio de Análisis Químico de la Universidad de La Serena por su cálido recibimiento y al profesor Dr. Carlos Rodríguez por darme acceso a su laboratorio para realizar los experimentos necesarios de mi memoria.

A SERC Chile por darme la oportunidad de participar en su programa “La ruta del sol: Arica”, donde aprendí mucho sobre la energía solar y su importancia en las comunidades.

A mis queridas mascotas que me han acompañado en este camino.



*Hay una fuerza motriz más poderosa
que el vapor, la electricidad y la energía atómica:
la voluntad.*

Albert Einstein

Resumen

En esta memoria se estudió la optimización de la síntesis de películas delgadas de BiOCl aplicadas como material semiconductor en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Las películas se sintetizaron por tres rutas: solvotermal, coprecipitación y SILAR. Tras un análisis se decidió que el método SILAR es el más adecuado.

Luego, para optimizar el método SILAR, se estudió una condición de operación en la síntesis de las películas, el porcentaje de dilución del solvente de ácido acético en la solución precursora. Las películas optimizadas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía FTIR y perfilometría. Se evidenció una correlación entre las propiedades de la película y la variación del parámetro. A mayor proporción del solvente, mayor homogeneidad en la morfología de la película, los planos cristalinos (001), (002) y (003) se vuelven preferentes, y la película es más delgada.

Posteriormente, se ensamblaron DSSC utilizando las películas que presentaron mejores características y se evaluó su desempeño fotovoltaico bajo simulación solar en condiciones estándar de iluminación. Los resultados muestran que, a mayor concentración del solvente en la síntesis de la película semiconductor, mayor es la eficiencia del dispositivo. Si bien estos valores (0.0088% y 0.0131% para 15% y 20% de concentración, respectivamente) son inferiores a las eficiencias de las DSSC convencionales basadas en TiO_2 , son competitivos con lo reportado sobre DSSC basadas en BiOCl (0.003%).

Los análisis realizados determinan una ruta de mejora de las DSSC utilizando películas de BiOCl como semiconductor, aportando al desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas alternativas de bajo costo y menor impacto ambiental.

Nomenclatura y abreviaciones

BiOCl: Oxicloruro de bismuto

BiOX: Oxihaluros de bismuto

DRS: Espectroscopía de reflectancia difusa

DRX: Difracción de rayos X

DSSC: *Dye Sensitized Solar Cells*

FF: Factor de forma

FTIR: *Fourier Transform Infra-Red*

FTO: *Fluorine-Tin Oxide*

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

ITO: *Indium-Tin Oxide*

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

J_{sc}: Corriente en corto circuito

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MEB: Microscopía electrónica de barrido

PDF: *Powder Diffraction File*

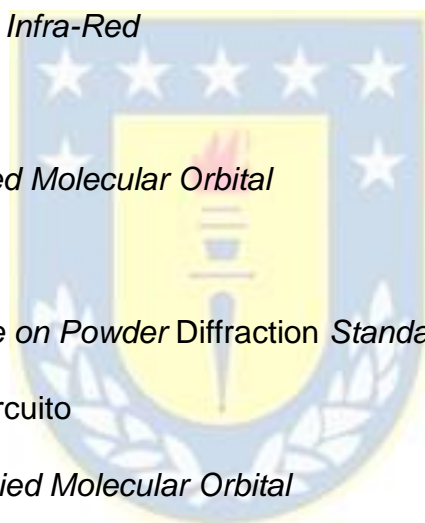
P_{in}: Potencia incidente

P_{máx}: Potencia máxima

SILAR: *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*

TiO₂: Dióxido de titanio

V_{oc}: Voltaje en circuito abierto



Listado de símbolos y unidades de medida (SI)

η : Eficiencia de conversión energética

Ω/sq : Ohmios por metro cuadrado, unidad de resistencia eléctrica

A: Ampere, unidad de corriente

$^{\circ}\text{C}$: Grados Celsius, unidad de temperatura

cm: Centímetro, unidad de longitud

eV: Electronvolts, unidad de energía

g: Gramo, unidad de masa

mL: Mililitro, unidad de volumen

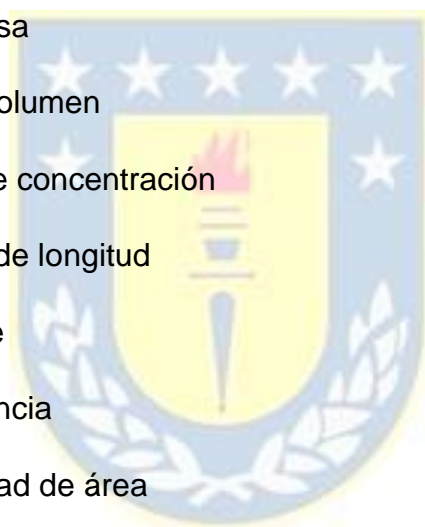
mM: Milimolar, unidad de concentración

nm: Nanómetro, unidad de longitud

V: Volt, unidad de voltaje

W: Watt, unidad de potencia

W/m^2 : Potencia por unidad de área



Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Hipótesis.....	4
1.2 Objetivo general	4
1.3 Objetivos específicos	4
Capítulo 2. Marco teórico.....	5
2.1 Celdas solares fotovoltaicas.....	5
2.2. Materiales semiconductores.....	13
2.2.1 Oxihaluros de bismuto.....	20
2.3 Películas delgadas	23
Capítulo 3. Metodología experimental	29
3.1 Síntesis de películas delgadas de BiOCl.....	29
3.2 Ensamblaje de las DSSC	34
3.3 Caracterización de las películas delgadas de BiOCl y DSSC	36
Capítulo 4. Resultados y discusiones	38
4.1 Análisis de las películas de BiOCl sintetizadas	38
4.1.1 Película por síntesis solvotermal	38
4.1.2 Películas delgadas por síntesis solvotermal sobre capa de semillas	40
4.1.3 Películas delgadas por técnica SILAR	48
4.2 Películas optimizadas sintetizadas por SILAR	51
4.3 Caracterización fotovoltaica de las DSSC mediante simulador solar	60
Capítulo 5. Conclusiones	63
Referencias.....	65

Índice de figuras

Figura 1. Estructura sándwich de una DSSC.	7
Figura 2. Esquema del funcionamiento de una DSSC.	9
Figura 3. Modelo de bandas de energía de un material conductor, semiconductor y aislante. BC = Banda de conducción y BV = Banda de valencia.....	15
Figura 4. Esquema de banda prohibida de transición directa e indirecta, y recombinación de portadores de carga. (E: energía, k: momento cristalino). ...	16
Figura 5. Estructura cristalina tetragonal matlockita de los BiOX [24]......	21
Figura 6. Esquema ensamblaje tipo sándwich de una DSSC.	35
Figura 7. DSSC ensamblada en laboratorio.....	35
Figura 8. Película delgada de BiOCl sintetizada por síntesis solvotermal (A1). 39	
Figura 9. Imagen MEB de la película A1. Magnificación 1000X.....	39
Figura 10. Difractograma de la muestra A1 y peaks BiOCl de la ficha PDF 06-0249 en negro.....	40
Figura 11. Capas de semillas obtenidas por coprecipitación: (B1) 0 min, (B2) 5 min, (B3) 10 min, (B4) 15 min, (B5) 30 min y (B6) 60 min.	41
Figura 12. Capas de semillas obtenidas por técnica SILAR a 5 mM, variando n° de ciclos y tiempo de inmersión: (C1) 1 ciclo y 20 s., (C2) 1 ciclo y 30 s., (C3) 5 ciclos y 20 s., (C4) 5 ciclos y 30 s., (C5) 15 ciclos y 20 s., (C6) 15 ciclos y 30 s.	42
Figura 13. Capas de semillas obtenidas por técnica SILAR a 25 mM, variando n° de ciclos y tiempo de inmersión: (D1) 1 ciclo y 20 s., (D2) 1 ciclo y 30 s., (D3) 5 ciclos y 20 s., (D4) 5 ciclos y 30 s., (D5) 15 ciclos y 20 s., (D6) 15 ciclos y 30 s.	44
Figura 14. Imagen MEB de las capas de semillas seleccionadas (B4, D1 Y D3) con magnificación de 1000X.	45
Figura 15. Difractograma de las muestras B4 (azul), D1 (naranja) y D3 (verde), y peaks BiOCl ficha PDF 06-0249 (negro).	46
Figura 16. Películas delgadas de BiOCl obtenidas por síntesis solvotermal sobre capas de semillas B4, D1 y D3.	47
Figura 17. Imágenes MEB de la muestra D1-S, con 1000x y 5000x de magnificación.	47
Figura 18. Imágenes de las muestras de BiOCl sintetizadas por SILAR: (E1) 30, (E2) 45 y (E3) 60 ciclos.....	49
Figura 19. Imágenes MEB de la película sintetizada por SILAR a 45 ciclos (E2), con 1000x y 5000x de magnificación.	50
Figura 20. Difractograma de la muestra E2 y peaks BiOCl ficha PDF 06-0249 (negro).	50

Figura 21. Muestras de películas de BiOCl sintetizadas por SILAR, con variación en la dilución de ácido acético: 5% (F1), 10% (F2), 15% (F3) y 20% (F4).	53
Figura 22 Imágenes MEB de las muestras F1 a F4, con magnificación 1000x y 5000x.	54
Figura 23. Difractograma de rayos X. De abajo hacia arriba, peaks BiOCl ficha PDF 06-0249 e intensidades de las muestras F1 a F4.	56
Figura 24. Espectro de reflectancia difusa de las muestras F1 a F4.....	57
Figura 25. Gráfico de Tauc de las muestras F1 a F4.	57
Figura 26. Gráfico del espectro FTIR de las muestras F1 a F4.....	58
Figura 27. Gráfico de perfilometría (ondulación) de las muestras F3 y F4.....	59
Figura 28. Espectro de reflectancia difusa de las películas sensibilizadas con colorante N719 durante 18, 21 y 24 horas, comparadas con la de la muestra F4.	60
Figura 29. Curva J-V de DSSC ensamblada con a) muestra F3, b) muestra F4.	61

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros eléctricos obtenidos por Luz et al. [34].	24
Tabla 2. Tabla resumen de las películas sintetizadas y su nomenclatura.	33
Tabla 3. Parámetros eléctricos de las DSSC caracterizadas y de la experiencia reportada por Luz et al. [34].	62

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El sistema energético depende en su mayoría de combustibles fósiles, pero su uso intensivo genera una alta emisión de gases de efecto invernadero, contribuyendo al calentamiento global. Además, estas fuentes no son sustentables, ya que su tasa de consumo supera su tasa de regeneración. Estos dos aspectos sustentan la necesidad urgente de buscar fuentes de energía más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. En este contexto, las energías renovables son clave para enfrentar la crisis ambiental y energética. En las últimas décadas han ganado relevancia la energía solar, eólica, mareomotriz y geotérmica. Entre ellas, la energía solar destaca por ser una fuente limpia, abundante y accesible para todas las personas, estas razones motivan su investigación y desarrollo.

La radiación solar es la mayor fuente de energía del planeta. En promedio, la Tierra recibe 1000 W/m^2 de potencia solar, con un rango espectral desde el ultravioleta hasta el infrarrojo [1]. Esta energía es aprovechable mediante diversas tecnologías y las celdas solares fotovoltaicas son las más comunes [1].

La primera generación comercial de celdas solares fotovoltaicas se basa en silicio, un material semiconductor ampliamente utilizado. Estas celdas alcanzan una eficiencia de conversión energética del 27.6% [2], sin embargo, utilizan silicio de alta pureza (99.9999%) que involucra procesos de fabricación complejos y costosos [1]. Por estas razones, se ha desarrollado la segunda generación de celdas solares, las de películas delgadas, generalmente fabricadas en base a silicio amorfo (a-Si), telururo de cadmio (CdTe) y diseleniuro de cobre-indio-galio (CIGS) [1]. Estos dispositivos requieren menos material, son menos costosos y alcanzan eficiencias de hasta 23.6% [2], no obstante, debido al carácter tóxico del cadmio y a la escasez del indio y el telurio [3], se ha impulsado la búsqueda de alternativas más accesibles y amigables con el medio ambiente.

Las tecnologías de tercera generación combinan bajo costo, eficiencia y fabricación simple [4]. Conforman esta generación las celdas solares basadas en perovskitas, puntos cuánticos, materiales orgánicos y las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, del inglés *Dye Sensitized Solar Cells*). Las DSSC se distinguen por su fabricación sencilla, la ausencia de materiales tóxicos y sus potenciales aplicaciones en condiciones de baja luminosidad, por lo cual, es atractiva su incorporación en dispositivos electrónicos de baja potencia y en tecnología fotovoltaica integrada en edificios.

Las DSSC, al igual que las celdas solares de primera y segunda generación, convierten la energía solar en energía eléctrica mediante el principio físico llamado “efecto fotovoltaico”, donde la energía presente en los fotones excita los electrones de un colorante, los cuales son recolectados y aprovechados para generar electricidad. En detalle, los electrones fotoexcitados se inyectan en un semiconductor, se transportan a un vidrio conductor y viajan por un circuito externo hacia un contraelectrodo, generando así la corriente eléctrica [5]. El semiconductor debe transmitir gran parte del espectro visible de la radiación solar, implicando una amplia banda prohibida (diferencia energética entre la banda de conducción y la banda de valencia de un material).

El material semiconductor convencional en las DSSC es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su bajo costo, disponibilidad y amplia banda prohibida de 3.2 eV con transición electrónica de tipo indirecta, sin embargo, presenta problemas de recombinación electrónica, que afectan negativamente el transporte electrónico, disminuyendo la eficiencia del dispositivo. Por esto, se están desarrollando semiconductores alternativos para esta aplicación [6].

El oxiclورو de bismuto (BiOCl) es un potencial semiconductor para ser aplicado en DSSC. Tiene un sistema de cristalización tetragonal perteneciente al grupo de minerales “matlockita”, disposición cristalina que induce un campo eléctrico que favorece la separación de las cargas eléctricas para que sean

transportadas en su estructura. De aquí se origina la potencialidad de este material, porque el efecto provocado por su estructura disminuye la probabilidad de recombinación electrónica de las cargas fotogeneradas [7]. Este semiconductor tiene una banda prohibida entre 3.2 y 3.5 eV y también posee transición del tipo indirecta [7], factores adecuados para DSSC. Por estas razones, el BiOCl es apto en esta aplicación, sin embargo, a la fecha existen dos grandes brechas, la primera radica en la escasez de investigaciones en torno al BiOCl aplicadas a DSSC, y la segunda a la metodología de síntesis del BiOCl.

Actualmente, la síntesis de películas delgadas de BiOCl se realiza utilizando métodos que requieren temperaturas del orden de los 400 y 600°C [8]. A estas temperaturas, el BiOCl comienza a tener cambios estequiométricos a compuestos tales como el Bi_2O_3 y el $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Esto ocasiona que el material sintetizado genere fases secundarias y pierda el efecto inducido por su estructura cristalina, por esto, explorar alternativas de síntesis de películas de BiOCl que no involucren altas temperaturas, podría garantizar la formación de la estructura cristalina deseada beneficiando la eficiencia de conversión energética del dispositivo.

Esta investigación propone la síntesis de películas delgadas de BiOCl a través de tres métodos químicos húmedos, los cuales no requieren de altas temperaturas. Se aborda la síntesis de películas delgadas mediante síntesis solvotermal, coprecipitación y SILAR (del inglés *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*). Se evaluaron las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las películas, con el propósito de seleccionar las más favorables para ser utilizadas como material semiconductor en DSSC. Finalmente, se analizó el desempeño fotovoltaico de las DSSC ensambladas con las mejores películas obtenidas.

1.1 Hipótesis

Es posible sintetizar una película delgada semiconductor de BiOCl mediante métodos químicos húmedos que posea las condiciones requeridas para su aplicación en DSSC.

1.2 Objetivo general

Diseñar una ruta de síntesis de películas delgadas de BiOCl por métodos químicos húmedos que garantice la obtención de un material con propiedades adecuadas para su aplicación como película delgada semiconductor en DSSC.

1.3 Objetivos específicos

1. Diseñar y evaluar rutas de síntesis de películas delgadas de BiOCl mediante métodos químicos húmedos: coprecipitación, solvotermal y SILAR.
2. Optimizar la metodología de síntesis que haya permitido obtener las películas delgadas de BiOCl con mejores características, estudiando el efecto de una variable de operación en las propiedades de la película.
3. Evaluar el desempeño de las DSSC ensambladas utilizando las películas optimizadas.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen los principios fundamentales para poner en contexto y comprender la investigación desarrollada en esta memoria de título. La información está organizada en secciones.

2.1 Celdas solares fotovoltaicas

Una celda solar fotovoltaica es un dispositivo capaz de convertir la luz solar en electricidad mediante el efecto fotovoltaico [1]; se trata de una tecnología mayormente madura, agrupada en tres generaciones principales. Independiente de la generación, su rendimiento está acotado por el límite de Shockley-Queisser ($\approx 33\%$ bajo condiciones estándar AM 1.5, 1000 W/m^2) [9], por ello, además de buscar mejorar eficiencias, el desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas busca reducir los costos de materiales, energía y procesos, como también la escalabilidad industrial, estabilidad y degradación. En este contexto, a continuación, se abordan las diferentes generaciones de celdas solares, con sus principales ventajas y limitaciones.

La primera generación se basa en el semiconductor de silicio, alcanzando una eficiencia del 27.6% [2], y cuentan con gran estabilidad a largo plazo. Sin embargo, estas celdas requieren de un material muy puro (99.9999%) con un espesor relativamente alto de 150 a $200 \mu\text{m}$ [1], implicando procesos de fabricación complejos y costosos. Por otro lado, la segunda generación utiliza películas delgadas de 1 a $7 \mu\text{m}$ de espesor [1], usualmente basadas en semiconductores de telururo de cadmio (CdTe), diseleniuro de cobre-indio-galio (CIGS) y silicio amorfo (a-Si) [1]; estas cuentan con eficiencias de 16.5% , 21.5% y 12.7% [2], respectivamente. Requieren materiales de menor pureza y espesores significativamente menores. No obstante, presentan problemas relacionados a la toxicidad del cadmio [1] y a la escasez del indio y del telurio [3]. Es por ello, que se buscan nuevas alternativas de celdas solares fotovoltaicas, que apunten a una fabricación simple, de bajo costo y altas eficiencias.

En este ámbito, la tercera generación de tecnologías fotovoltaicas abarca una gama de dispositivos con gran potencial, proyectándose que lograrán altas eficiencias con bajos costos de producción [4]. Un ejemplo sobresaliente son las basadas en perovskita que alcanzan una eficiencia de 27.0% [2], sin embargo, su inestabilidad en condiciones de alta temperatura y humedad es un desafío [4]. Asimismo, destacan las celdas solares orgánicas, que son ligeras gracias al uso de polímeros como material reactivo a la luz [1]. Estas alcanzan una eficiencia de 19.2% [2], no obstante, se fabrican con disolventes halogenados, sustancias volátiles y perjudiciales para los seres humanos y el medio ambiente [4].

Las DSSC presentan una fabricación simple, libre de elementos tóxicos y una producción menos costosa que las celdas solares tradicionales. Convencionalmente, las DSSC se fabrican utilizando TiO_2 como semiconductor, con el cual se ha conseguido una eficiencia de 15.2% [10]. Su funcionamiento es similar al proceso de fotosíntesis que utilizan las plantas para generar energía. Forman parte del conjunto de celdas fotoelectroquímicas, ya que la generación eléctrica en ella involucra energía fotónica y reacciones químicas [4]. La literatura señala que este tipo de dispositivos puede alcanzar eficiencias superiores a las tecnologías fotovoltaicas de primera y segunda generación cuando operan en condiciones de luz difusa o iluminación interior, donde la irradiancia es entre dos y tres órdenes de magnitud menor que la solar directa. Por ello, resultan especialmente atractivos para aplicaciones como la fotovoltaica integrada en edificios y la alimentación de dispositivos electrónicos de baja potencia [6].

Las DSSC fueron diseñadas y fabricadas en 1991 por Brian O'Regan y Michael Graetzel [11]. Este dispositivo se dispone en una estructura sándwich, como muestra la Figura 1 [12], la cual está compuesta por un fotoánodo, un electrolito y un contraelectrodo. La corriente es generada cuando la luz excita los electrones del colorante sensibilizador, que luego son inyectados en la banda de

conducción de la película semiconductor [11] y son transferidos al contraelectrodo, completando el circuito.

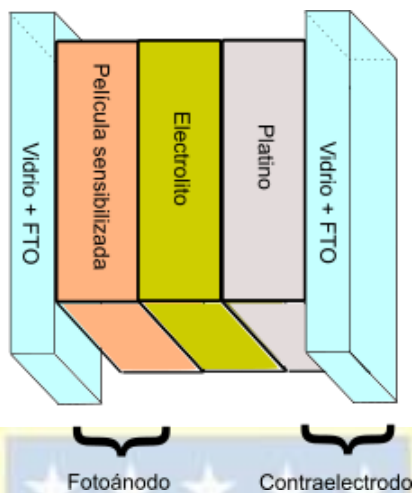


Figura 1. Estructura sándwich de una DSSC.

Específicamente, su principio de operación, es decir la conversión de energía solar en electricidad en las DSSC, ocurre en siete etapas fundamentales. Estas se describen a continuación junto a sus reacciones correspondientes [5, 11, 18] y se representan en la Figura 2.

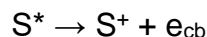
(i) Fotoexcitación: El colorante en su estado fundamental absorbe la energía de los fotones, proceso llamado fotoexcitación. Los electrones del colorante se trasladan desde su nivel orbital molecular ocupado más alto (HOMO, del inglés *highest occupied molecular orbital*) hacia su nivel orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, del inglés *lowest unoccupied molecular orbital*).



S: colorante en estado fundamental, S*: colorante excitado

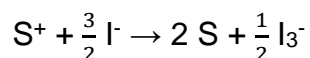
(ii) Inyección de electrones: Los electrones fotoexcitados del colorante son inyectados en la banda de conducción del semiconductor y son transportados

hacia el óxido conductor transparente (TCO, del inglés *Transparent Conductive Oxide*) del fotoánodo por contacto óhmico. El colorante se oxida.



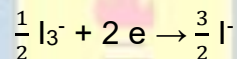
S^+ : colorante oxidado, e_{cb} : electrón en la banda de conducción

(iii) Regeneración del colorante: El proceso en una DSSC es cíclico. El colorante oxidado se regenera por los electrones del electrolito oxidado.



I^- : electrolito reducido, I_3^- : electrolito oxidado

(iv) Regeneración del electrolito: El electrolito se regenera, reduciéndose, captando los electrones que vienen del contraelectrodo.



(v) Generación de corriente eléctrica: El fotoánodo y el contraelectrodo se conectan mediante un circuito externo, transportando los electrones desde el TCO del fotoánodo al TCO del contraelectrodo, generando electricidad aprovechable. De esta manera, además, se vuelve al estado inicial de la celda.

(vi y vii) Recombinación colorante y electrolito: Ya sea por la naturaleza del semiconductor, colorante o electrolito, existe una probabilidad de que el flujo eléctrico en el sentido deseado no sea energéticamente favorable, esto se denomina proceso de recombinación electrónica. En el semiconductor, el transporte electrónico es relativamente lento y es posible que los electrones generados se recombinen tanto con (vi) el colorante oxidado como con (vii) el electrolito oxidado, disminuyendo la vida útil de los portadores de carga y la corriente generada.

Recombinación del colorante



Recombinación del electrolito

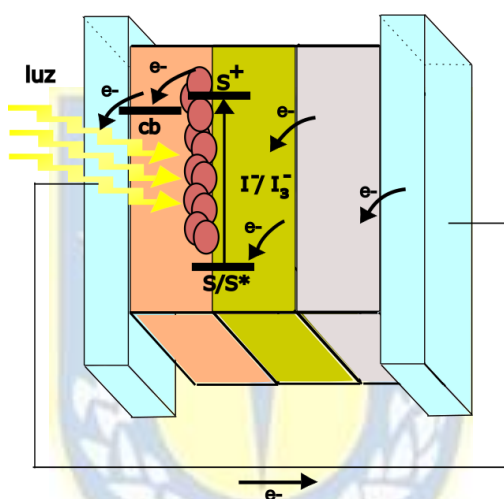


Figura 2. Esquema del funcionamiento de una DSSC.

A continuación, se presentan las principales características de cada uno de los componentes de una DSSC:

a) Fotoánodo

Dentro de las DSSC, el fotoánodo es el componente principal; está compuesto de una película semiconductor sensibilizada por colorante, depositada sobre un sustrato de vidrio recubierto con un TCO [4]. Los TCO tienen alta conductividad eléctrica, por esto, son ideales para ser usados como electrodos en celdas solares. Los más comunes son el óxido de estaño dopado

con indio (ITO, del inglés *Indium Tin Oxide*) y con flúor (FTO, del inglés *Fluorine Tin Oxide*). Entre ellos, el ITO es más caro debido a la escasez del indio; el FTO posee mayor concentración de portadores libres, gracias al dopaje con flúor, sin afectar significativamente su transparencia. Así, el FTO combina alta transparencia al espectro visible con baja resistividad eléctrica [13], convirtiéndolo en la opción preferida para su uso en DSSC [14].

El semiconductor debe cumplir ciertas condiciones para un funcionamiento eficiente: (1) alta área superficial para una mayor adsorción de colorante y captura de luz, (2) ser transparente al espectro visible de la luz solar, implicando que su banda prohibida debe ser amplia, (3) una banda de conducción por debajo del nivel LUMO del colorante, para una inyección efectiva de los electrones generados en la excitación lumínica del colorante, (4) poseer alta movilidad de electrones para su transporte eficiente, (5) ser inerte al par redox del electrolito, para disminuir la probabilidad de recombinación de electrones y (6) tener defectos o grupos hidroxilo en sus estructura para la adsorción de las moléculas de colorante en su superficie. Los semiconductores más utilizados como parte del fotoánodo de una DSSC que cumplen las condiciones mencionadas son los óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , SrTiO_3 y Zn_2SnO_4 [15].

Estos materiales absorben solo el rango ultravioleta de la luz solar, debido a su banda prohibida amplia, sobre los 3 eV [15], no obstante, el TiO_2 se considera el semiconductor convencional en DSSC por su bajo costo, abundancia, propiedades adecuadas [4] y poseer las mayores eficiencias de conversión energética [15]. Este material se fabrica como una película delgada de 10 μm de espesor, compuesta por nanopartículas de 10 a 30 nm de diámetro [5], presenta estructura mesoporosa, es decir, con poros de 2 a 50 nm de diámetro [16], lo que le otorga gran área superficial para adsorber colorante y un buen aprovechamiento de la luz [6, 16].

Las nanopartículas de TiO_2 pueden presentarse en distintas morfologías, como nanotubos, nanovarillas, nanoalambres, nanoconos, nanohojas o cristales mesoporosos [4, 6]. El TiO_2 tiene tres fases cristalinas estables: anatasa, brookita y rutilo. De estas, la fase anatasa es la más utilizada en DSSC por su banda prohibida de 3.2 eV, otorgándole transparencia al espectro visible, siendo capaz de absorber solo fotones presentes en el rango UV del espectro solar [4]. Esto indica que el espectro visible de la luz será transmitido al colorante, lugar donde sí debe absorberse, siendo un aspecto crucial en las DSSC [4]. Además, la banda prohibida del TiO_2 es indirecta [6], lo que implica una mayor separación de cargas fotogeneradas [7].

La fabricación de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 suele llevarse a cabo mediante *screen printing*, con una pasta comercial o preparada de TiO_2 depositada sobre un sustrato. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico a alta temperatura (400-500°C) para calcinar los aditivos orgánicos presentes en la pasta y formar la película [6]. Otras técnicas tales como *doctor blade*, *spin coating* y *spray coating* también han sido utilizadas con este fin [4].

Un semiconductor que se postula como un fuerte candidato alternativo al TiO_2 es el BiOCl , que posee una banda prohibida de tipo indirecta en el rango de 3.2 a 3.5 eV [7], cualidades similares al TiO_2 . Además, tiene una estructura cristalina tetragonal inductora de un campo electromagnético que asiste la separación y el transporte de portadores de carga [7]. Por lo cual, el BiOCl tiene gran potencial para aplicarse como material semiconductor en DSSC.

b) Colorante

En las DSSC, la función del colorante es absorber la radiación solar para generar electrones fotoexcitados e inyectarlos a la banda de conducción del semiconductor. Un colorante eficiente debe cumplir con los siguientes requisitos: (1) Alta absorción de la luz en el espectro visible e infrarrojo cercano de la radiación solar; (2) debe ser compatible con el semiconductor, para enlazarse a

él; (3) poseer un nivel LUMO ubicado sobre la banda de conducción del semiconductor y (4) un nivel HOMO menor a la banda de conducción del semiconductor, permitiendo una inyección eficiente de electrones desde el colorante hacia el semiconductor; y además (5) el colorante debe ser durable, o no degradarse rápidamente.

Los colorantes sensibilizadores se clasifican según su composición en complejos metálicos, compuestos orgánicos sintéticos libres de metales y sensibilizadores naturales. Actualmente, los colorantes más utilizados en DSSC son los complejos metálicos basados en rutenio, tales como el N3, N719 y Z907, ya que aportan mejores eficiencias y estabilidad de la DSSC, aumentando su potencial para aplicaciones comerciales, sin embargo, la síntesis de este tipo de colorantes es compleja y tóxica. En cambio, los sensibilizadores naturales pueden extraerse fácilmente de frutas, flores, raíces, hojas, entre otros, siendo una alternativa bastante amigable al medio ambiente y de bajo costo. No obstante, la eficiencia de las DSSC basadas en estos colorantes es menor, debido al débil anclaje entre el colorante y el semiconductor [4, 17]. Otra desventaja de este tipo de colorantes es su baja reproducibilidad pues sus propiedades dependen de las condiciones de cultivo, clima y composición del suelo, entre otros.

c) Electrolito

Un electrolito es un compuesto químico encargado de la regeneración del colorante mediante reacciones de reducción-oxidación, completando la transferencia electrónica desde el contraelectrodo hasta el colorante. La reacción redox consiste en la oxidación del electrolito (pérdida de electrones) para regenerar el colorante y en la reducción del electrolito (ganancia de electrones) al obtener electrones provenientes del contraelectrodo [5]. El electrolito tiene gran responsabilidad en los parámetros eléctricos de la celda, como la densidad de corriente en cortocircuito (J_{sc}), el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y el factor de

llenado (FF, del inglés *Fill Factor*). Un electrolito eficiente debe cumplir con una serie de requisitos: (1) debe tener baja viscosidad, (2) debe poseer altas conductividades electrónicas e iónicas para una transferencia efectiva, (3) su punto de ebullición debe ser alto, (4) debe tener una presión de vapor mínima, para evitar su evaporación; (5) debe ser estable en contacto con las moléculas del colorante, (6) no debe corroer al contraelectrodo, (7) debe ser transparente al espectro visible y (8) poseer una buena interfaz de contacto con el fotoánodo y el contraelectrodo [17].

Los electrolitos se clasifican según el estado de la materia en líquidos, sólidos y quasisólidos. El electrolito más común en las DSSC es el electrolito líquido del par redox yoduro/triyoduro ($3I^-/I_3^-$) debido a que otorga una regeneración rápida del colorante y mejores eficiencias [5, 17].

d) Contraelectrodo

El contraelectrodo recolecta los electrones provenientes del circuito externo y los transporta al electrolito para reducirlo y regenerarlo. Se presenta como una capa catalizadora depositada en un sustrato de vidrio conductor [5]. Un contraelectrodo eficiente debe cumplir ciertas condiciones: (1) debe tener alta conductividad eléctrica, (2) alta área superficial, (3) alta resistencia a la corrosión, (4) alta densidad de corriente de intercambio, (5) alta reflectancia a la luz, (6) presentar buena adhesión al vidrio conductor, (7) debe poseer estabilidad química y (8) baja resistencia a la transferencia de carga. El platino cumple todas estas condiciones, por ello, el contraelectrodo usualmente se fabrica en base a este material [17].

2.2. Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores han revolucionado la tecnología moderna. Son componentes esenciales en diversos dispositivos electrónicos, tales como sensores, microprocesadores, luces LED y también, en celdas solares

fotovoltaicas. El atractivo de los semiconductores se basa en los procesos de transporte electrónico, banda prohibida y de absorción energética que ocurren en su interior, por lo que es necesario conocer con detalle las propiedades electrónicas, físicas y ópticas que estos materiales poseen.

Los materiales se clasifican según el modelo de bandas de energía en: conductores, semiconductores y aislantes. Este modelo es una representación bidimensional de los niveles energéticos de la banda de valencia y la banda de conducción de los materiales (ver Figura 3). La banda de valencia contiene los electrones que mantienen enlazados los átomos del material y la banda de conducción es un nivel energético superior con electrones libres [1]. La diferencia energética entre estas dos bandas se conoce como banda prohibida [19].

Los materiales conductores tienen la banda de valencia y la banda de conducción sobrepuestas, es decir, un electrón de un material conductor no requiere energía extra para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, por ello, poseen alta conductividad eléctrica bajo la acción de un campo eléctrico. En semiconductores, para excitar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción se requiere de una energía de excitación igual o mayor a su banda prohibida; esta energía puede provenir del calor o de la luz. Debido a esto, la conductividad eléctrica de un semiconductor es función de la temperatura o radiación. En materiales aislantes, los electrones no pueden transferirse de una banda a otra, ya que la energía de excitación necesaria para superar la banda prohibida es muy grande [19, 20].

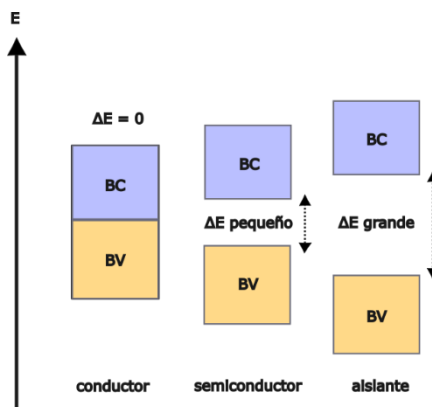


Figura 3. Modelo de bandas de energía de un material conductor, semiconductor y aislante. BC = Banda de conducción y BV = Banda de valencia.

En semiconductores, la excitación de un electrón genera simultáneamente un electrón libre en la BC y un “hueco” en la BV; ambas entidades son conocidas como portadores de cargas eléctricas [19].

Las clasificaciones más frecuentes de los semiconductores se basan en su composición y en su estructura de bandas.

Los semiconductores se clasifican según su pureza composicional en semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Un semiconductor intrínseco está formado por elementos o compuestos sin presencia de impurezas. A una temperatura de 0 K, estos materiales tienen la BV completa de electrones (sin huecos) y la BC vacía (sin electrones libres), por lo que no cuentan con portadores de carga eléctrica. A mayor temperatura, algunos electrones de la BV tienen energía térmica suficiente para excitarse a la BC. El silicio y el germanio son semiconductores intrínsecos elementales del grupo IV A de la tabla periódica, mientras que los semiconductores intrínsecos compuestos se forman por 2 o más elementos, generalmente combinaciones de elementos de los grupos III A y V A, como el arseniuro de galio (GaAs) y el antimoniuro de indio (InSb), o de los grupos II B y VI A, como el sulfuro de cadmio (CdS) y el telururo de zinc (ZnTe).

Un semiconductor extrínseco es aquel que se le han añadido impurezas, en un proceso llamado dopaje, para modificar la cantidad de portadores de carga. Cuando la impureza contiene más electrones de valencia que el material semiconductor base, aumenta el número de electrones libres en la BC y se dice que es un semiconductor de tipo n. En cambio, se generan huecos en la BV si la impureza contiene menos electrones de valencia, en este caso, el semiconductor es de tipo p [19].

Por otra parte, los semiconductores también se clasifican, de acuerdo a su estructura de bandas, en semiconductores de transición directa y de transición indirecta (ver Figura 4). Un semiconductor de transición directa posee sus bandas de energía de valencia y de conducción alineadas respecto al momento cristalino, es decir, la máxima energía de la BV coincide con la menor energía de la BC. En cambio, en un semiconductor de transición indirecta, estas bandas están desalineadas, requiriéndose un cambio de momento para la transición, además de la energía de excitación [21].

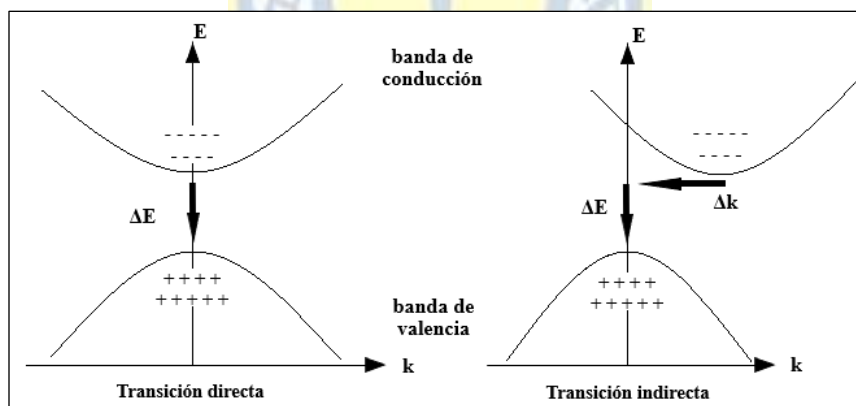


Figura 4. Esquema de banda prohibida de transición directa e indirecta, y recombinación de portadores de carga. (E: energía, k: momento cristalino).

Un fotón puede ser capaz de aportar la energía necesaria para excitar un electrón de un material, sin embargo, no proveerá un momento suficiente para compensar el cambio de momento requerido, por ello, esta transición es asistida

con fonones (vibraciones en la red cristalina) que sí aportarán el momento requerido al electrón. Debido a este requerimiento adicional, las transiciones indirectas ocurren a una menor tasa que las transiciones directas, por ello, un semiconductor de transición indirecta tiene una separación de portadores de carga más eficiente, cualidad ventajosa si se busca disminuir la probabilidad de recombinación electrónica.

Según lo explicado, comprender la interacción de la luz con los materiales semiconductores es fundamental en componentes utilizados en celdas solares fotovoltaicas, pues ayuda a aprovechar la energía solar de manera más eficiente. Antes de aquello, es indispensable entender conceptos esenciales relacionados con la luz y, en particular, con la radiación solar.

La naturaleza de la radiación electromagnética es de carácter ondulatoria, compuesta de un campo eléctrico y un campo magnético, que juntos se propagan perpendicularmente en una misma dirección y sentido. No obstante, la radiación electromagnética suele estudiarse también como un conjunto de paquetes de energía llamados “fotones”. La energía de un fotón se mide en electronvolts (eV) y se calcula mediante la siguiente ecuación (1) [19]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

En donde, E: energía de un fotón (eV), h: constante de Planck (4.13×10^{-15} eV*s), c: velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 m/s), ν : frecuencia de onda (Hz), λ : longitud de onda (m).

Acorde a esta ecuación, la energía fotónica es inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación electromagnética, esto significa que las radiaciones que cuentan con longitud de onda más corta, tales como los rayos X y la radiación ultravioleta, tienen mayor energía que aquellas con longitud de onda más larga, como la radiación infrarroja o las microondas.

La radiación emitida por el sol y que alcanza la superficie terrestre corresponde a radiación ultravioleta ($300 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$), luz visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) y radiación infrarroja de onda corta ($700 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$), en proporciones aproximadas de 5%, 43% y 52%, respectivamente [1, 22]. La energía fotónica del espectro visible se encuentra en el rango de 1.8 a 3.1 eV [19].

Cuando un haz de luz incide sobre la superficie de un material o pasa desde un medio a otro (ejemplo: aire a sólido), una fracción de este haz es absorbida, otra reflejada y otra transmitida. Estos fenómenos dan origen a las siguientes propiedades ópticas de los materiales: absorbancia, reflectancia y transmitancia, que poseen valores entre 0 y 1 (o entre 0% y 100%) y suman la unidad entre ellas. Estos valores varían según la longitud de onda de la radiación electromagnética. Caracterizar las propiedades ópticas de un material permite conocer en qué regiones del espectro electromagnético es transparente, translúcido u opaco.

La absorción de radiación electromagnética ocurre por dos mecanismos. El primero vía polarización electrónica, donde el campo eléctrico de la luz distorsiona la nube electrónica cercana al núcleo atómico y, como consecuencia, el haz de luz se absorbe parcialmente o disminuye su velocidad y adquiere otra dirección en la interfaz entre dos medios, fenómeno relacionado con la refracción de la luz. El segundo mecanismo son las transiciones electrónicas entre bandas de energía, el caso característico ocurre cuando un electrón de la BV absorbe la energía de un fotón excitándose a la BC, siempre que la energía fotónica sea mayor o igual a la banda prohibida del material. Este último es el principal mecanismo de absorción en semiconductores.

La reflexión de la luz es función del índice de refracción del medio donde incide, definido como la razón entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio. En general, medios más densos tienen mayor

índice de refracción. Cuando un haz de luz pasa de un medio a otro con mayor índice de refracción, disminuye su velocidad y toma una nueva dirección. Si este fenómeno es lo suficientemente grande, el haz puede ser reflejado. En materiales semiconductores, el haz reflejado no solo se orienta de forma especular, sino también en diversas direcciones debido a la presencia de microestructuras en el material. Este fenómeno es un tipo de reflectancia llamada reflectancia difusa. Finalmente, la fracción de radiación que no ha sido absorbida ni reflejada es transmitida a través del volumen del material.

En el contexto de las DSSC, el semiconductor absorbe exclusivamente la región ultravioleta de la luz solar y no compite con la absorción de las regiones visible e infrarroja en el colorante.

Para hallar la región electromagnética que es capaz de absorber un semiconductor, se suele utilizar el método Kubelka-Munk [23], ampliamente usado para estudiar el comportamiento óptico de semiconductores. Este método consiste en convertir los datos de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, del inglés *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) en un gráfico útil para estimar el band gap del semiconductor y determinar si absorbe ciertas radiaciones electromagnéticas. Se introduce la función Kubelka-Munk y su variable es el porcentaje de reflectancia difusa (R) del material en un rango de longitudes de onda. Esta función está definida por la ecuación (2):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

Posteriormente, se grafica E vs $(F(R) \times E)^{1/p}$, donde “E” es la energía fotónica del espectro de radiación analizada, “F(R)” la función Kubelka-Munk y “p” un exponente que indica el tipo de transición electrónica entre la banda de valencia y de conducción del semiconductor. Los tipos principales son $p = 1/2$ si es transición directa permitida y $p = 2$ si es transición indirecta permitida. Finalmente, se determina el band gap a partir del gráfico de Tauc [23], una línea

recta obtenida mediante la extrapolación de la porción lineal ascendente del gráfico de E vs $(F(R) \times E)^{1/p}$. Esta línea es resultado de un ajuste lineal de los puntos mencionados y se define con la ecuación (3):

$$y = mE + b \quad (3)$$

Donde, “ y ” es $(F(R) \times E)^{1/p}$, “ m ” es la pendiente, “ E ” es la energía fotónica y “ b ” el intercepto. Cuando “ y ” vale cero, “ E ” corresponde al band gap del material y es igual a “ $-b/m$ ”. Esta ruta de obtención del band gap contempla un leve margen de error relacionado al ajuste lineal.

Si el material tiene un valor calculado de la banda prohibida mayor a las energías fotónicas del rango visible de la luz, se considera transparente al espectro visible debido a su incapacidad de absorber tal radiación, siendo ópticamente adecuado para su aplicación en DSSC.

2.2.1 Oxihaluros de bismuto

Los oxihaluros de bismuto, comúnmente llamados BiOX, son compuestos formados por bismuto, oxígeno y un elemento del grupo haluro representado por la letra “X”, el cual puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. Forman parte del grupo de materiales semiconductores y tienen una estructura cristalina tetragonal llamada matlockita (ver Figura 5). Esta estructura se compone de capas de óxido de bismuto $[Bi_2O_2]^{2+}$ intercaladas con capas de haluros X^- [24]. La disposición cristalina resultante es $[X-Bi-O-Bi-X]$ alineada a lo largo de la dirección [001]. Se ha demostrado que esta estructura induce un campo eléctrico interno que facilita la separación de portadores de carga, mejorando su transporte y disminuyendo su probabilidad de recombinación [7].

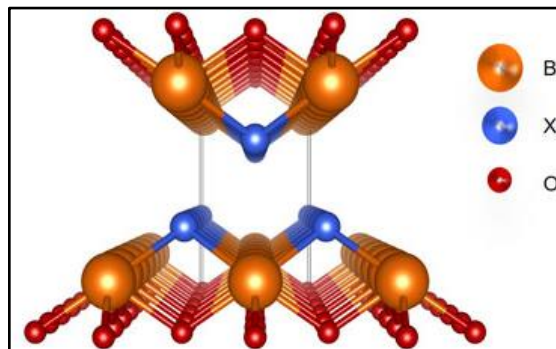


Figura 5. Estructura cristalina tetragonal matlockita de los BiOX [24].

Se ha comprobado experimentalmente que el plano cristalino de los BiOX más eficiente en la separación de los portadores de carga es el (001), por sobre los planos (010) y (110) [7]. La banda prohibida de los BiOX tiene los siguientes valores: 3.6 eV para el BiOF, 3.2-3.5 eV para el BiOCl, 2.6 eV para el BiOBr y 1.8 eV para el BiOI. Además, a excepción del BiOF, los BiOX son semiconductores de transición indirecta [7].

Entre estos, destaca el BiOCl, ya que presenta una banda prohibida amplia, que le permite absorber únicamente el rango ultravioleta de la radiación solar, y tiene una transición electrónica de tipo indirecta, que beneficia la separación de cargas fotogeneradas. Aquello lo hace un material con propiedades similares al TiO₂. Por otro lado, la estructura cristalina tetragonal matlockita, inductora de un campo eléctrico interno, disminuye la probabilidad de recombinación electrónica. Estos aspectos, postulan al BiOCl como una alternativa de material semiconductor de gran potencial en DSSC.

El BiOCl es un compuesto semiconductor ternario formado por elementos de los grupos V, VI y VII de la tabla periódica: bismuto (Bi), oxígeno (O) y cloro (Cl), respectivamente. Gracias a sus sobresalientes propiedades ópticas, catalíticas, eléctricas, magnéticas y luminiscentes ha sido empleado como pigmento en cosméticos, fotocatalizador para la degradación de contaminantes

orgánicos y material activo en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos, entre otras aplicaciones [25].

El BiOCl posee una estructura cristalina tetragonal llamada matlockita (ver Figura 5), conformada por capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ unidas entre sí por enlaces covalentes, mientras que los átomos de cloro se mantienen unidos por fuerzas de van der Waals. Los parámetros de su red cristalina son $a = b = 3.8743 \text{ \AA}$ y $c = 7.3997 \text{ \AA}$. Las interacciones fuertes entre las capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ y las débiles entre los átomos de cloro, forman una estructura apilada de capas $[\text{Cl-Bi-O-Bi-Cl}]$ a lo largo de un eje, donde cada átomo de bismuto es adyacente a cuatro átomos de oxígeno y a cuatro átomos de cloro. Esta distribución crea una polarización en los átomos y orbitales e induce un campo eléctrico interno entre las capas, facilitando la separación eficiente de los portadores de carga fotogenerados.

La máxima energía de la BV está determinada por los orbitales O 2p y los estados Cl 3p, mientras que el mínimo de la BC lo componen los estados Bi 6p.

Se ha reportado que el BiOCl puede presentar comportamiento conductivo del tipo p y del tipo n [7, 26]. Este comportamiento es determinado por defectos puntuales intrínsecos del material, tales como vacancias, intersticios o antisitios. Cuando un material posee estos defectos, se puede considerar “rico” o “pobre” en alguno de los elementos que lo componen. De esta manera, cuando el BiOCl, no estequiométrico, es rico en oxígeno, posee un comportamiento del tipo p y la concentración de huecos en el material superará a la de electrones libres. En cambio, cuando este material es rico en bismuto, tendrá un comportamiento del tipo n y su concentración de electrones libres será superior. Adicionalmente, el dopaje por sustitución del bismuto por metales alcalinotérreos induce en el BiOCl un comportamiento del tipo p [26].

2.3 Películas delgadas

Una película delgada es un material bidimensional [27] donde una de sus dimensiones es órdenes de magnitud menor a las otras dos. Generalmente, a esta dimensión menor se le llama espesor, que puede medir desde tan solo unas capas atómicas hasta unos pocos micrómetros, dependiendo de la aplicación de la película [28].

Existen diversos métodos para fabricar películas delgadas y se clasifican en dos grandes grupos principales: métodos de deposición química y métodos de deposición física. La deposición química de películas delgadas implica i) la reacción química de precursores en la superficie de un sustrato, formando un compuesto en ella, a través de nucleación heterogénea y crecimiento del material; o bien, ii) precursores o materiales en solución que tras la evaporación del disolvente, se depositan en la superficie del sustrato como un fluido viscoso. La deposición física, en cambio, consiste en llevar un material a su fase gaseosa y precipitarlo directamente en la superficie de un sustrato, donde también ocurre nucleación heterogénea y crecimiento [28]. Para el caso de los semiconductores utilizados en DSSC, una forma adicional de producir películas delgadas es obtener polvo del material semiconductor y posteriormente formar con él una película delgada, con ayuda de aglutinantes adecuados [8].

En relación a la obtención de BiOCl, tanto en forma de polvos como de películas delgadas, esta ha sido bastante estudiada. Los métodos de obtención de polvos más empleados son la síntesis solvotermal, hidrotérmal, hidrólisis, sol gel, métodos asistidos por microondas y coprecipitación. De esta manera, se han obtenido diversas estructuras unidimensionales (nanovarillas y nanoalambres), bidimensionales (nanoplacas, nanohojas) y tridimensionales (nano-microesferas y flores), formadas a partir de la aglomeración o ensamblaje de las estructuras anteriores [8, 29, 30]. En cuanto a la síntesis de películas delgadas de BiOCl, se han reportado distintas rutas de fabricación, tales como deposición química de

vapor asistida por aerosol [31], SILAR [32], síntesis solvotermal, ruta electroquímica, hidrólisis [33], *doctor blade* [34], *screen-printing* y *tape-casting* [8].

Si bien existen numerosas investigaciones sobre la síntesis de BiOCl, la mayoría de ellas se enfocan en su aplicación fotocatalítica. En cambio, las publicaciones orientadas a la fabricación de películas delgadas de BiOCl para su aplicación en DSSC son más bien escasas. En este contexto, se reportan solo dos experiencias destacadas [8, 34].

Luz et al., [34] estudiaron el uso de películas delgadas de BiOCl y BiOBr en DSSC. Primero, sintetizaron los polvos mediante una reacción de transferencia de fase, obteniendo nanodiscos de BiOCl y BiOBr con comportamiento conductivo de tipo p. Luego, las películas se depositaron mediante el método *doctor blade* sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO. Posteriormente, las películas se sometieron a un tratamiento térmico a 400°C para la de BiOCl y 300 °C para la de BiOBr, para eliminar todos los solventes.

Se ensamblaron dos DSSC basadas en las películas delgadas sintetizadas y se evaluaron sus desempeños mediante una simulación solar estándar, obteniendo los siguientes parámetros eléctricos (ver Tabla 1):

Tabla 1. Parámetros eléctricos obtenidos por Luz et al. [34].

Semiconductor	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
BiOCl	120	0.057	40.6	0.003
BiOBr	78	0.0031	28.6	0.0005

La siguiente experiencia fue desarrollada por Pizarro-Castillo et al. [8], quienes estudiaron el efecto de la temperatura del tratamiento térmico de sinterizado en las propiedades de las películas delgadas de BiOCl, para averiguar su potencial aplicación en DSSC. Para esto, obtuvieron polvos de BiOCl mediante coprecipitación y a partir de ellos, elaboraron una pasta que fue depositada en sustratos de vidrio mediante *tape-casting*. Para eliminar solventes

y aditivos orgánicos empleados en la síntesis, se aplicaron cuatro tratamientos térmicos a temperaturas de 300, 400, 500 y 600 °C.

Se concluyó que 300 °C no son suficientes para remover los solventes y aditivos orgánicos, mientras que temperaturas más altas modifican la estequiometría del BiOCl debido a la reducción del contenido de cloro en las películas. En detalle, un análisis del difractograma de las muestras mostró que las películas sinterizadas a 400 y 500 °C presentaban peaks atribuibles a una mezcla de BiOCl y Bi₂O₃. En cambio, a los 600 °C, los peaks de la película correspondían completamente a la fase monoclinica del Bi₂₄O₃₁Cl₁₀.

Adicionalmente, la caracterización de los polvos obtenidos por coprecipitación determinó que su estructura cristalina corresponde a la fase tetragonal del BiOCl, confirmando que las transformaciones de fases en la película ocurren en el tratamiento térmico de sinterizado. Ante esto, se vuelve necesario investigar métodos de síntesis de películas delgadas que no requieran altas temperaturas, asegurando la formación del BiOCl puro y evitando la formación de fases secundarias.

Las películas delgadas de BiOCl en esta memoria de título se obtuvieron mediante métodos de síntesis química húmeda [35]. Estas técnicas se caracterizan por ofrecer un buen control de la estequiometría, del tamaño y de la morfología del compuesto formado. En este trabajo, se emplearon la síntesis solvotermal, coprecipitación y SILAR, las que se explican brevemente a continuación.

a) Síntesis solvotermal

La síntesis solvotermal consiste en una reacción química entre sustancias disueltas, llevada a cabo a una temperatura más alta que el punto de ebullición del solvente y a presiones mayores a la atmosférica. Estas condiciones promueven la nucleación heterogénea de cristales y su posterior crecimiento [35]. La temperatura, la presión, la concentración de las soluciones precursoras y el

tiempo de reacción son algunos de los parámetros que influyen en las propiedades del material sintetizado. El proceso se realiza en un sistema autoclave (recipiente de teflón dentro de un reactor de acero inoxidable) resistente a altas presiones y temperaturas. Por este método se han sintetizado polvos de BiOCl [30], los cuales tienen morfología de microesferas, alcanzando un diámetro de $\sim 3.4 \mu\text{m}$. Además, hay una experiencia reportada de una película de BiOBr fabricada por síntesis solvotermal [36]. Ambas metodologías se utilizaron como referencia para la ruta de síntesis empleada en esta memoria.

Adicionalmente, para mejorar la adhesión, homogeneidad y crecimiento de las películas, se suele depositar puntos o sitios de nucleación preferencial sobre el sustrato previo a la síntesis solvotermal, lo cual se conoce como “capa de semillas” [37].

b) Síntesis por coprecipitación

La coprecipitación es una técnica simple y rápida utilizada para sintetizar una amplia variedad de nanomateriales. Consiste en la formación de partículas a partir de iones disueltos en medio acuoso. Se elaboran dos soluciones precursoras y se mezclan por goteo, promoviendo su reacción y la precipitación del compuesto [35]. Se han sintetizado polvos de BiOCl por este método, obteniéndose partículas en forma de hojuelas, que se aglomeran alcanzando un tamaño de $\sim 1 \mu\text{m}$ [8]. Se utilizó este método para obtener una capa de semillas en el sustrato.

c) Síntesis SILAR

La síntesis SILAR es un método simple y ampliamente utilizado para fabricar películas delgadas. Se basa en la adsorción sucesiva de capas iónicas sobre un sustrato, las cuales reaccionan entre sí formando una fase sólida. En cada ciclo de síntesis, el sustrato se sumerge primeramente en una solución catiónica, absorbiendo iones positivos, y luego en una solución aniónica, donde los iones negativos reaccionan con los anteriores. Este proceso se repite para

aumentar el espesor de la película. Por lo general, se agrega una etapa de enjuague entre cada inmersión y al final de cada ciclo para evitar la contaminación cruzada de las soluciones, eliminando el exceso de iones débilmente enlazados [38]. Algunos de las variables que influyen en las características de las películas sintetizadas por SILAR son: los ciclos de síntesis, la concentración, el pH y la temperatura de las soluciones, el tiempo de inmersión del sustrato, las etapas de enjuague y el ángulo de inmersión.

Esta técnica ofrece un crecimiento controlado de la morfología de la película y ha sido utilizada en la síntesis de películas delgadas de oxihaluros de bismuto para aplicaciones fotocatalíticas. El mecanismo de formación de las películas de BiOX mediante SILAR consiste en nucleación y crecimiento. La nucleación toma lugar en la superficie del sustrato en la reacción iónica, formando partículas laminares de BiOX, luego, en cada ciclo de síntesis existe un crecimiento orientado de estas partículas, formando nanohojas entrelazadas de un espesor individual de entre 10 a 25 nm [32]. Las experiencias reportadas de síntesis de películas mediante SILAR de BiOI [39] y de BiOX (X= Cl, Br, I) [32] se han tomado como referencia para la fabricación de capas de semillas y películas delgadas en esta memoria.

En resumen, se ha demostrado que el BiOCl ha surgido como un semiconductor potencial para su aplicación en DSSC, gracias a diversos factores, tales como su estructura cristalina funcional inductora de un campo eléctrico que beneficia la separación de cargas fotogeneradas, su banda prohibida en el rango de 3.2 a 3.5 eV que permite la transmisión de la luz visible y su transición electrónica de tipo indirecta que alarga la vida útil de los portadores de carga. Estas características hacen al BiOCl un competidor comparable al TiO₂, tradicionalmente empleado en DSSC, pero con el potencial de mejorar la movilidad electrónica y la eficiencia de conversión energética.

Por último, se ha evidenciado viabilidad para utilizar películas delgadas de BiOCl en DSSC, sin embargo, el desarrollo de este enfoque todavía es escaso.

En este contexto, la presente memoria se orienta a la optimización de la síntesis de películas de BiOCl mediante métodos químicos húmedos, los cuales ofrecen buen control de la estequiometría, morfología y tamaño de las estructuras formadas, con el objetivo de garantizar propiedades superficiales, cristalinas y ópticas adecuadas a su aplicación en DSSC.



CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo presenta la metodología empleada en el desarrollo experimental de esta memoria. Se abarcan las tres rutas utilizadas en la obtención de películas delgadas de BiOCl en el siguiente orden: síntesis solvotermal, coprecipitación y SILAR. Posteriormente, se describe el proceso de ensamblaje de las DSSC usando las películas optimizadas. Por último, se presentan las técnicas de caracterización aplicadas tanto a las películas como a las DSSC ensambladas.

3.1 Síntesis de películas delgadas de BiOCl

Previo a la síntesis de películas mediante los métodos mencionados, se realizó la limpieza de los sustratos. Se utilizaron dos tipos de sustratos: vidrio portaobjetos, de dimensiones 25 x 75 x 1.1 mm y vidrio recubierto con FTO, de dimensiones 25 x 25 x 1.1 mm (FTO TEC 15 ~13 Ω /sq). Los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza en las siguientes etapas sucesivas: i) solución jabonosa, ii) agua desionizada, iii) etanol y iv) acetona (15 minutos por etapa), con agitación inducida por baño ultrasónico (Branson 2800 Cleaner), con enjuagues intermedios de agua desionizada entre cada etapa. Luego se secaron a 60°C en estufa por 1 hora. Este protocolo de limpieza se aplicó a todas las películas sintetizadas en esta memoria, ya que garantiza una superficie libre de impurezas para la deposición, le añade reproducibilidad a los experimentos y estabiliza la conversión energética de la celda a largo plazo [40].

Los precursores fueron nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich®, 98.0% pureza) y cloruro de potasio (KCl, Supelco®, 99.5% pureza). Para disolver estas sales, se usaron distintos solventes dependiendo de la síntesis, no obstante, en cada caso se facilitó esta disolución con agitación por inducción magnética rotatoria a 200 rpm.

a) Síntesis solvotermal

Acorde al procedimiento de preparación de polvos de BiOCl por síntesis solvotermal [30], se elaboraron dos soluciones precursoras 0.1 M, disolviendo 1.9403 g de nitrato de bismuto pentahidratado y 0.2982 g de cloruro de potasio en dos vasos con 40 mL de etilenglicol (Sigma-Aldrich[®]) cada uno. Ambas soluciones se agitaron por 30 minutos. Luego, la solución de cloro se añadió por goteo a la solución de bismuto mediante una bureta bajo agitación constante. Completado el goteo, se agitó la mezcla por 30 minutos adicionales. Se seleccionó un recipiente de teflón de 100 mL y se colocó un sustrato de vidrio portaobjetos en él, previamente cortado en un área de 25 x 25 mm y limpiado según protocolo descrito previamente. La mezcla se transfirió al recipiente. Este recipiente se colocó dentro de un reactor de acero inoxidable y se llevó a una estufa BINDER a 155 °C por 18 horas. Transcurrido este tiempo, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Luego se retiró la muestra de su interior, se lavó con etanol y se secó en estufa a 60 °C por 1 hora. La muestra fue nombrada A1 y almacenada para caracterizarla.

b) Método solvotermal sobre capa de semillas

En esta memoria, las capas de semillas se sintetizaron por dos técnicas: coprecipitación y SILAR. Luego, las capas de semillas que presentaron mayor homogeneidad fueron elegidas para la posterior síntesis solvotermal.

- Capa de semillas de BiOCl mediante coprecipitación

Siguiendo el procedimiento descrito en la literatura para preparar polvos de BiOCl por coprecipitación [8], se elaboraron dos soluciones precursoras a 0.1 M de concentración, disolviendo 1.9403 g de nitrato de bismuto pentahidratado en 40 mL de ácido acético (CH₃COOH, Sigma-Aldrich[®], 99.7% pureza) y 0.2982 g de cloruro de potasio en 40 mL de agua destilada. Ambas soluciones fueron agitadas por 30 minutos.

Tras esta agitación, con el objetivo de sintetizar capas de semillas, se introdujeron seis sustratos de vidrio portaobjetos en la solución de bismuto al mismo instante en que se inició la adición por goteo de la solución de cloro.

Los sustratos se retiraron de la solución a los 0, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos tras el término del goteo, para determinar el efecto del tiempo de permanencia en la calidad de las capas de semillas. Durante todo el proceso se mantuvo la solución en agitación. Finalmente, las muestras fueron lavadas con etanol y secadas a 60 °C por 1 hora. Las muestras se nombraron en función de su tiempo de permanencia en la solución: B1 (0 min), B2 (5 min), B3 (10 min), B4 (15 min), B5 (30 min) y B6 (60 min).

- **Capa de semillas de BiOCl mediante SILAR**

La síntesis de las capas de semillas de BiOCl por SILAR se basó en los procedimientos reportados para sintetizar películas de BiOX y BiOI [32, 39]. Se utilizaron dos metodologías distintas, una con concentraciones de 5 mM para ambos precursores y otra con concentraciones de 25 mM. Indistintamente de eso, el procedimiento fue el mismo para ambas rutas.

Por otro lado, con el propósito de disminuir la variabilidad de los experimentos debido a la operación manual, se confeccionó un soporte para los sustratos que permitió garantizar que su inmersión fuera siempre de forma perpendicular a la solución y en la misma zona del vaso de precipitado en cada ciclo. Los sustratos de vidrio portaobjetos utilizados fueron redimensionados a 25 x 50 x 1.1 mm.

Para obtener la **capa de semillas de BiOCl mediante SILAR a 5 mM** se elaboraron dos soluciones precursoras a 5 mM de concentración, disolviendo 0.1238 g de nitrato de bismuto pentahidratado en 50 mL de ácido acético diluido al 5% en agua destilada y 0.0186 g de cloruro de potasio en 50 mL de agua destilada. Las soluciones fueron agitadas por 30 minutos.

Un ciclo de síntesis SILAR consistió en la inmersión del sustrato durante 20 segundos en la solución precursora de bismuto, seguido de 20 segundos en la solución precursora de cloro y, finalmente, 5 segundos en una solución de enjuague con agua destilada. En estas condiciones se realizaron tres depósitos de películas, con 1, 5 y 15 ciclos de síntesis. Se realizaron tres depósitos más, también con 1, 5 y 15 ciclos de síntesis, pero con un tiempo de inmersión del sustrato en ambas soluciones precursoras de 30 segundos. La síntesis se realizó en agitación constante.

Al finalizar cada síntesis, las muestras fueron lavadas con etanol, secadas a 60 °C por una hora y nombradas acorde al número de ciclos y tiempo de inmersión: C1 (1 ciclo y 20 segundos), C2 (1 ciclo y 30 segundos), C3 (5 ciclos y 20 segundos), C4 (5 ciclos y 30 segundos), C5 (15 ciclos y 20 segundos) y C6 (15 ciclos y 30 segundos).

Por su parte, para la **capa de semillas de BiOCl mediante SILAR a 25 mM** se utilizó el mismo procedimiento empleado para la síntesis SILAR con concentración de 5 mM, pero esta vez la concentración fue de 25 mM (0.6189 g nitrato de bismuto y 0.0923 g cloruro de potasio). La nomenclatura fue la siguiente: D1 (1 ciclo y 20 segundos), D2 (1 ciclo y 30 segundos), D3 (5 ciclos y 20 segundos), D4 (5 ciclos y 30 segundos), D5 (15 ciclos y 20 segundos) y D6 (15 ciclos y 30 segundos).

c) Película de BiOCl por técnica solvotermal sobre capa de semillas

En esta etapa, se depositó una película por síntesis solvotermal sobre las capas de semillas que se seleccionaron según un análisis de calidad superficial. Por lo cual, se utilizó la misma metodología que en la síntesis solvotermal, solo que el sustrato corresponde a un vidrio portaobjeto con una capa de semillas depositada. La nomenclatura utilizada para estas películas corresponde a la de la capa de semillas seleccionada más el sufijo “-S”.

d) Síntesis exclusivamente mediante SILAR

Se utilizó la misma secuencia de inmersiones aplicada en la deposición de capas semilla, pero aumentando el número de ciclos para obtener películas de mayor espesor [32]. En esta etapa se sintetizaron películas utilizando 30, 45 y 60 ciclos. Cada ciclo consistió en sumergir el sustrato durante 30 segundos en la solución precursora de bismuto, seguido por 30 segundos en la solución precursora de cloro y 5 segundos de enjuague. El espesor no aumenta indefinidamente con el número de ciclos, ya que existe un valor óptimo; superado este, la película tiende a delaminarse y fragmentarse por las tensiones residuales acumuladas [28, 41].

Por otro lado, con el fin de disminuir la contaminación cruzada de las soluciones precursoras y de enjuague, se recomienda su renovación cada cierto número de ciclos [38]. En esta memoria, las soluciones precursoras se renovaron cada 20 ciclos y la de enjuague cada 15 ciclos. Las muestras se nombraron según su número de ciclos: E1 (30 ciclos), E2 (45 ciclos) y E3 (60 ciclos). En la Tabla 2, se muestran la nomenclatura utilizada.

Tabla 2. Tabla resumen de las películas sintetizadas y su nomenclatura.

Nomenclatura	Método de síntesis	Variable experimental
A1	Solvotermal	-
B1-B6	Capa de semillas por coprecipitación	Tiempo de inmersión del sustrato post goteo: 0, 5, 10, 15, 30 y 60 min.
C1-C6	Capa de semillas por SILAR (5 mM)	Número de ciclos (1, 5 y 15) y tiempo de inmersión en cada solución precursora (20 y 30 segundos).
D1-D6	Capa de semillas por SILAR (25 mM)	Igual que la anterior.
"Capa de semillas"-S	Solvotermal sobre capa de semillas	Capa de semillas seleccionada.
E1-E3	SILAR (25 mM)	Número de ciclos (30, 45 y 60)

3.2 Ensamblaje de las DSSC

Se ensamblaron DSSC utilizando las películas delgadas semiconductoras obtenidas con mejores propiedades morfológicas.

Los sustratos utilizados fueron vidrios recubiertos con FTO con dimensiones de 12.5 x 25 x 1.1 mm. Estos fueron cortados por la cara no conductora utilizando un lápiz punta de diamante. Luego, estos sustratos fueron sometidos al protocolo de limpieza mostrado en el punto 4.1. Después se delimitó un área de depósito de 5 x 5 mm con cinta Kapton®.

En la etapa de sensibilización, cada película fue sumergida en 2 mL de una solución del colorante N719 a una concentración de 0.3 mM, preparada en una mezcla 1:1 de acetonitrilo y tert-butanol [43]. El proceso se realizó a 30 °C a baño maría, utilizando el equipo Memmert WNB 10, durante 24 horas. Este tiempo fue definido tras un ensayo comparativo de tiempos de sensibilización de las películas de 18, 21 y 24 horas, donde la condición de 24 horas mostró una mayor adsorción de colorante, según un análisis de DRS.

Los contraelectrodos de las DSSC fueron fabricados a partir de sustratos de vidrio recubiertos con FTO. Estos fueron cortados con un lápiz de punta de diamante por la cara no conductora, a dimensiones de 12.5 x 25 x 1.1 mm. Después, en cada sustrato, se delimitó un área central de 5 x 5 mm y se realizó una perforación de 1 mm de diámetro en una de sus esquinas, destinada a la posterior inyección del electrolito. Esta operación se realizó bajo el agua, para proteger la broca, con una herramienta rotativa (Mototool Dremel 3000). Luego, los sustratos fueron sometidos al protocolo de lavado descrito en el punto 4.1.

Para promover la reducción eficiente del electrolito, se recubrió el lado conductor del sustrato con una capa catalizadora de platino [44]. Esta se obtuvo pintando la superficie con una solución comercial de platino (Platisol T, Solaronix), distribuida mediante spin coating (Chematech Technology KW-4A) a

1500 rpm durante 20 segundos. Finalmente, los sustratos fueron tratados térmicamente a 450 °C [44, 45] sobre una placa calefactora (Daihan EVO HS1) durante 30 minutos. Una vez enfriados, los contraelectrodos quedaron listos para el ensamblaje de la celda.

Las DSSC se ensamblaron conformando una estructura tipo sándwich [12] (ver Figura 6). El fotoánodo se unió al contraelectrodo usando una película termoplástica sellante Surlyn, en la cual se recortó una abertura central para la interfaz película sensibilizada/electrolito/platino. El sellado se realizó sobre una placa calefactora a 175 °C durante 15 segundos. Luego, se introdujo el electrolito a través del orificio del contraelectrodo, el cuál después se cerró con un cubreobjetos para evitar pérdidas del electrolito por evaporación. Finalmente, se pintó la cara externa del contraelectrodo con tinta de corrector blanco, actuando como capa reflectora de luz [46]. Las DSSC ensambladas se aprecian como la mostrada en la Figura 7.

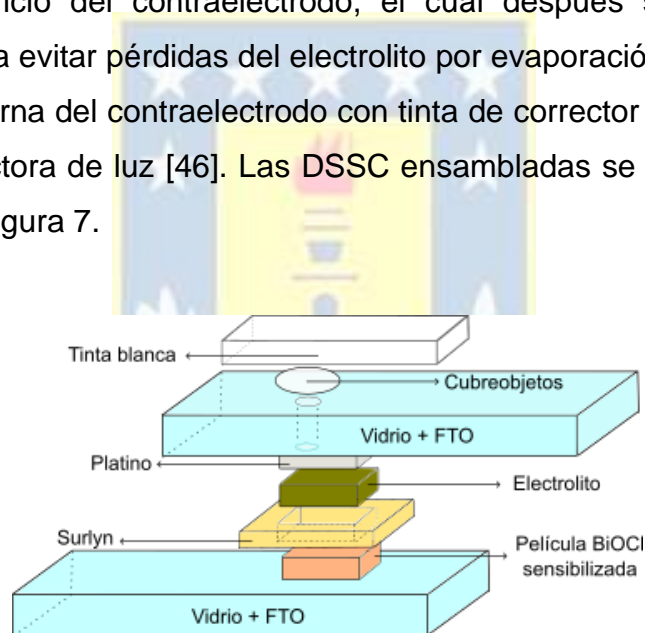


Figura 6. Esquema ensamblaje tipo sándwich de una DSSC.

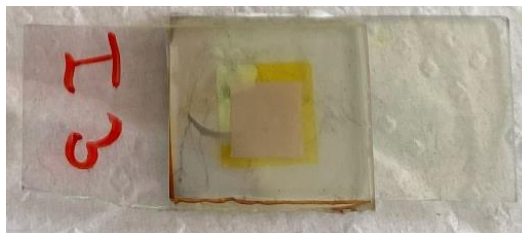


Figura 7. DSSC ensamblada en laboratorio.

3.3 Caracterización de las películas delgadas de BiOCl y DSSC

Las películas sintetizadas se analizaron primero, visualmente, evaluando su homogeneidad y su espesor relativo. Las muestras que presentaron un depósito más homogéneo y grueso se consideraron más adecuadas para su aplicación en DSSC. Estas se caracterizaron mediante distintas técnicas para conocer sus propiedades como potencial material semiconductor en DSSC.

La morfología de las películas se estudió con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando el equipo VEGA3 TESCAN operando a 20 kV.

La caracterización cristalina se llevó a cabo mediante Difracción de Rayos X (DRX), utilizando el difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), haciendo un barrido angular en el rango 2θ de 5° a 90° a una tasa de escaneo de $0.2^\circ/\text{min}$, operando a 40 kV y 40 mA.

Las propiedades ópticas de las películas se evaluaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en el rango de longitudes de onda de 300 a 800 nm, utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Evolution 220. La banda prohibida de las películas se calculó a través del modelo de Kubelka-Munk [23]. Además, mediante DRS se estudió el comportamiento óptico de las películas tras 18, 21 o 24 horas de sensibilización para definir el periodo de sensibilización más favorable. Adicionalmente, se analizaron los grupos funcionales y enlaces presentes en las películas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, del inglés *Fourier Transform Infra-Red*) en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando el equipo Perkin Elmer Spectrum Two.

Finalmente, el espesor de las películas fue determinado por perfilometría de contacto, utilizando un perfilómetro Bruker DektakXT Stylus Profiler.

La caracterización fotovoltaica de las DSSC ensambladas se realizó bajo condiciones estándar de iluminación (espectro AM 1.5 y potencia de 1000 W/m^2),

empleando el simulador solar de clase ABB marca Abel Technologies, modelo 10500. La respuesta eléctrica de las DSSC a la simulación se registró en curvas de densidad de corriente y potencia versus voltaje, esto permitió obtener los siguientes parámetros eléctricos característicos de una celda solar [47]:

Voltaje en circuito abierto (V_{oc}): Es el voltaje de la celda solar cuando el flujo de corriente a través del circuito externo es nulo (igual a cero).

Densidad de corriente en cortocircuito (J_{sc}): Es la corriente que fluye a través del circuito externo de la celda solar cuando está en cortocircuito, en este caso el voltaje de la celda es cero. La densidad de corriente corresponde a la corriente generada dividida por el área de la celda solar (fotoánodo).

Potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$): Es la máxima potencia que puede generar una celda solar. Corresponde al mayor valor obtenido del producto entre la corriente y el voltaje de la celda solar.

Factor de llenado (FF): Es la relación entre la potencia máxima generada por una celda y el producto de la corriente en cortocircuito con el voltaje en circuito abierto. El valor de FF se calcula mediante la ecuación (4) [47]:

$$FF(\%) = \frac{P_{m\acute{a}x}}{J_{sc} * V_{oc}} * 100 \quad (4)$$

Eficiencia de conversión energética (η): La eficiencia de conversión energética es el cociente entre la máxima potencia de la celda solar y la potencia incidente [47]. Para calcularla se utiliza un valor estándar de potencia incidente igual a 1000 W/m² y se utiliza la ecuación (5):

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}} \quad (5)$$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones realizadas a las películas sintetizadas y a las DSSC ensambladas. Se muestra el análisis visual, las caracterizaciones morfológicas, cristalinas, ópticas y de espesor realizadas a las películas, y además, la caracterización fotovoltaica realizada a las DSSC ensambladas.

4.1 Análisis de las películas de BiOCl sintetizadas

Tal como se describió en el capítulo anterior, se diseñaron tres rutas de síntesis para la obtención de las películas delgadas: síntesis solvotermal, coprecipitación y SILAR. A continuación, se presentan en detalle los análisis realizados a las películas obtenidas mediante cada uno de estos métodos, en el orden mencionado. Para efectos prácticos, las películas serán identificadas mediante una nomenclatura alfanumérica, asignada según el método de síntesis y su orden de aparición en el texto.

4.1.1 Película por síntesis solvotermal

Las Figuras 8 y 9 muestran la película obtenida mediante síntesis solvotermal. En la imagen MEB (ver Figura 9) se aprecian microesferas de BiOCl distribuidas de manera homogénea sobre la superficie del sustrato, lo que indica que el material se depositó adecuadamente mediante la técnica solvotermal. Las microesferas presentan un tamaño aproximado de 2 μm . No obstante, es posible observar que la superficie no está cubierta por completo debido a la limitada adherencia entre el sustrato y las partículas de BiOCl.

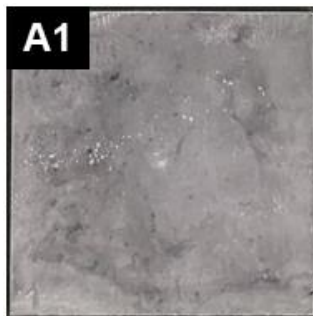


Figura 8. Película delgada de BiOCl sintetizada por síntesis solvotermal (A1).

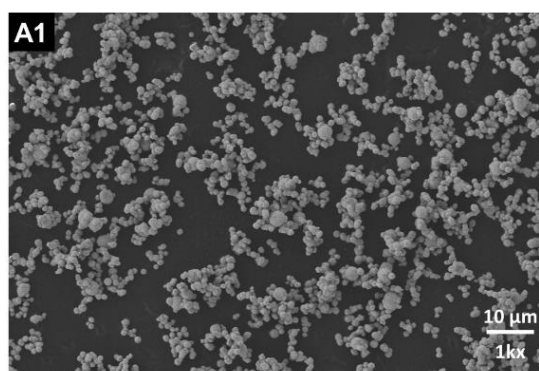


Figura 9. Imagen MEB de la película A1. Magnificación 1000X.

El difractograma de la muestra se comparó con la ficha de referencia N° 06-0249 del Powder Diffraction File (PDF) del International Center for Diffraction Data (ICDD) [8] que contiene los peaks de la fase tetragonal del BiOCl, con el objetivo de confirmar la formación de esta fase, analizar los planos preferenciales y descartar la presencia de otras fases. En este caso, los peaks de la muestra A1 (ver Figura 10) se ubican en las posiciones 11.98° , 25.86° , 32.50° y 33.45° asignadas a los planos cristalinos (001), (101), (110) y (102), respectivamente [8, 25]. Esto confirma que el material sintetizado es puro, sin presencia de fases cristalinas secundarias.

Estos primeros resultados indican que, aunque se obtuvo BiOCl de fase pura sobre la superficie, la falta de una cobertura completa del sustrato hace que

la película obtenida por síntesis solvotermal no cumpla las condiciones requeridas para su aplicación como semiconductor en una DSSC.

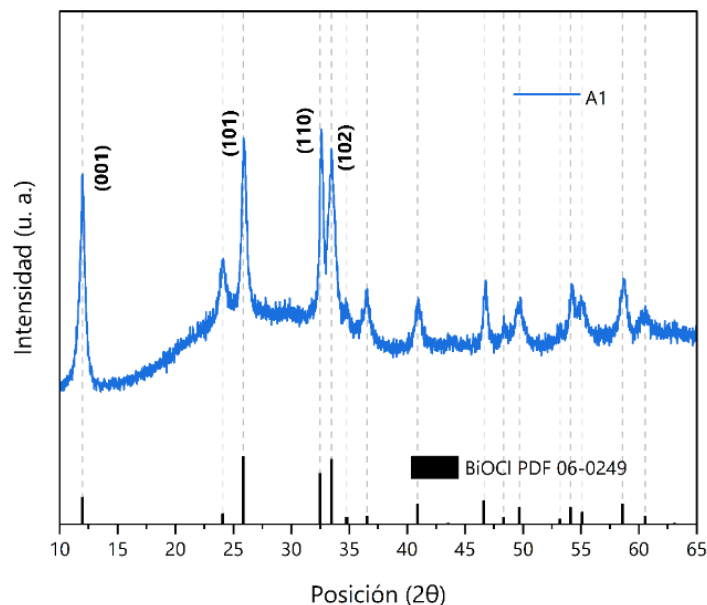


Figura 10. Difractograma de la muestra A1 y peaks BiOCl de la ficha PDF 06-0249 en negro.

La estrategia utilizada para mejorar la adherencia entre el sustrato y las microesferas de BiOCl por vía solvotermal fue depositar previamente una capa de semillas sobre el sustrato para proporcionar sitios de nucleación que favorezcan un crecimiento más uniforme del material durante la síntesis solvotermal.

4.1.2 Películas delgadas por síntesis solvotermal sobre capa de semillas

Se depositaron puntos de nucleación, o una capa de semillas sobre el sustrato para favorecer el crecimiento del material depositado por síntesis solvotermal. Estas capas de semillas se sintetizaron por coprecipitación y SILAR.

- **Capa de semillas por coprecipitación**

Se evaluó el efecto de la variación del tiempo de permanencia del sustrato en la solución precursora sobre la formación de la capa de semillas. Se consideraron periodos de 0, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

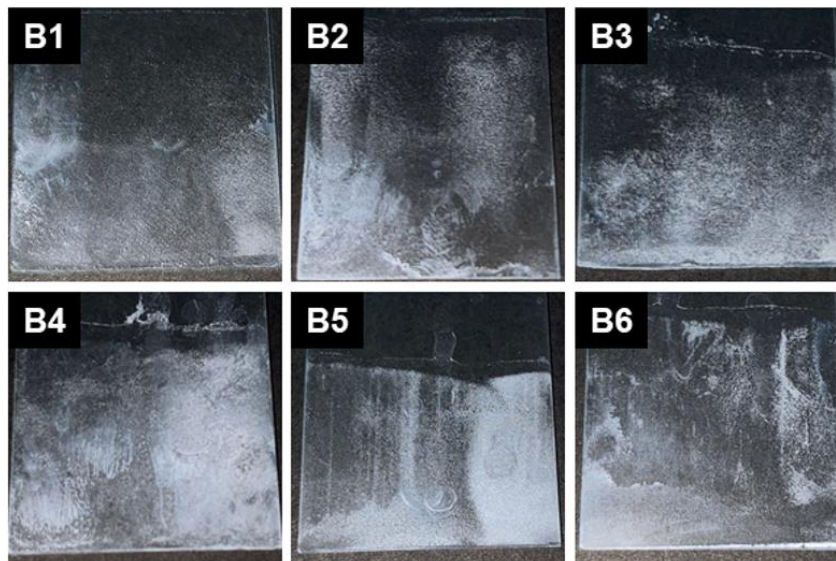


Figura 11. Capas de semillas obtenidas por coprecipitación: (B1) 0 min, (B2) 5 min, (B3) 10 min, (B4) 15 min, (B5) 30 min y (B6) 60 min.

Se observa en los recubrimientos que, con un tiempo de inmersión de 5 minutos, aparecen zonas con mayor concentración de BiOCl , pero también áreas sin depósito. Algo similar ocurre para 10 y 30 minutos, en donde se forman sectores ricos en BiOCl , aunque siguen existiendo regiones sin cobertura. En cambio, para 15 minutos (B4) el depósito se aprecia ligeramente más homogéneo sobre el sustrato, lo que sugiere que este tiempo favorece una mejor adhesión y distribución de las partículas si se compara con los demás tiempos de inmersión. Por el contrario, a 60 minutos el recubrimiento no mejora y, de hecho, se observa una disminución en la cobertura, probablemente por desprendimiento de las partículas debido a la agitación. No obstante, en todos los tiempos evaluados persisten áreas sin recubrimiento, lo que indica que, independientemente del

tiempo de inmersión, el crecimiento por coprecipitación tiende a ocurrir preferentemente sobre partículas ya formadas, generando una mayor aglomeración local. Este experimento se realizó por duplicado y en ambas instancias la película con mejor calidad superficial fue la misma y las observaciones generales fueron similares. La mejor muestra fue B4 y fue seleccionada para hacer la deposición por síntesis solvotermal sobre ella.

- **Capa de semillas por SILAR a una concentración de 5 mM**

Se estudió el efecto del número de ciclos de síntesis SILAR y del tiempo de inmersión en las soluciones precursoras sobre la formación de la capa de semillas, utilizando una concentración de 5 mM. Se consideraron combinaciones de 1, 5 y 15 ciclos de síntesis, con tiempos de inmersión del sustrato en cada solución precursora de 20 y 30 segundos.

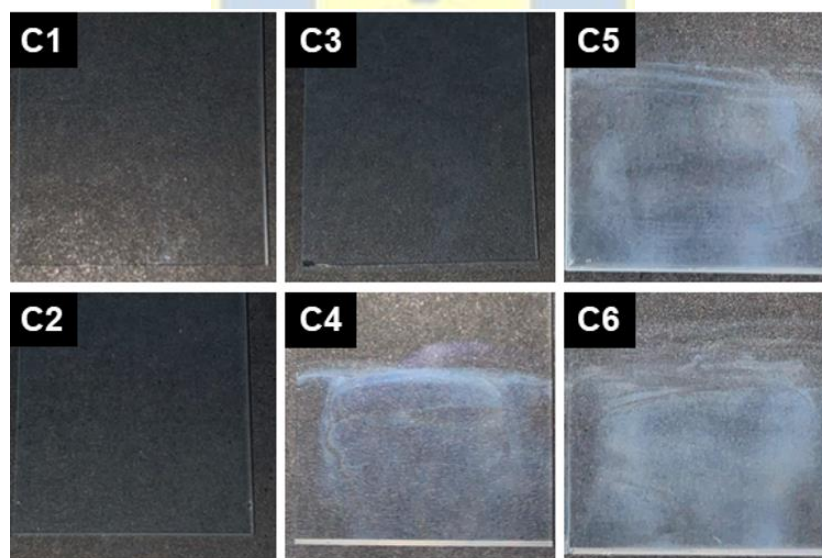


Figura 12. Capas de semillas obtenidas por técnica SILAR a 5 mM, variando n° de ciclos y tiempo de inmersión: (C1) 1 ciclo y 20 s., (C2) 1 ciclo y 30 s., (C3) 5 ciclos y 20 s., (C4) 5 ciclos y 30 s., (C5) 15 ciclos y 20 s., (C6) 15 ciclos y 30 s.

En la Figura 12 se observa que en los sustratos sometidos a un solo ciclo, ya sea con tiempos de inmersión de 20 s o 30 s (C1 y C2), no se observan partículas de BiOCl. Esto sugiere que dichos tiempos y número de ciclos son insuficientes para permitir la deposición del material, lo que se traduce en una baja interacción entre las sustancias precursoras y la superficie del sustrato.

Al incrementar a 5 ciclos con los mismos tiempos de inmersión (20 s y 30 s), se aprecia una ligera mejora en el depósito si se compara con las muestras que fueron sometidas a 1 ciclo de síntesis. No obstante, en la muestra C3 (20 s) la cobertura sigue siendo prácticamente nula, lo que confirma que este tiempo no favorece la formación del recubrimiento incluso a los 5 ciclos. En cambio, para la muestra C4 (30 s y 5 ciclos) se observa la presencia de una capa más uniforme de BiOCl, aunque aún con zonas sin cobertura completa, lo que podría deberse en un principio a la cantidad de ciclos utilizados.

Finalmente, al aumentar a quince ciclos (C5 y C6), el depósito de BiOCl se vuelve claramente visible en ambos casos, mostrando una mayor cantidad de material y una superficie más cubierta en comparación con los ensayos anteriores. En conjunto, estos resultados evidencian que tanto el número de ciclos como el tiempo de inmersión son parámetros determinantes para obtener una deposición efectiva sobre el sustrato. No obstante, aun en las condiciones más favorables (C5 y C6) persisten zonas sin recubrimiento, lo que podría atribuirse a la baja concentración de los precursores utilizados en esta etapa. Por lo tanto, con el fin de verificar si la cobertura incompleta se debe efectivamente a la concentración de las soluciones, en los ensayos posteriores se incrementó dicho parámetro, porque lo importante es crear una capa de semillas de BiOCl homogénea, delgada y distribuida en todo el sustrato.

- **Capa de semillas por SILAR a una concentración de 25 mM**

Se repitió la metodología anterior utilizando una concentración de 25 mM de precursores, manteniendo las combinaciones de número de ciclos (1, 5 y 15

ciclos) y tiempos de inmersión del sustrato en las soluciones precursoras (20 y 30 segundos).

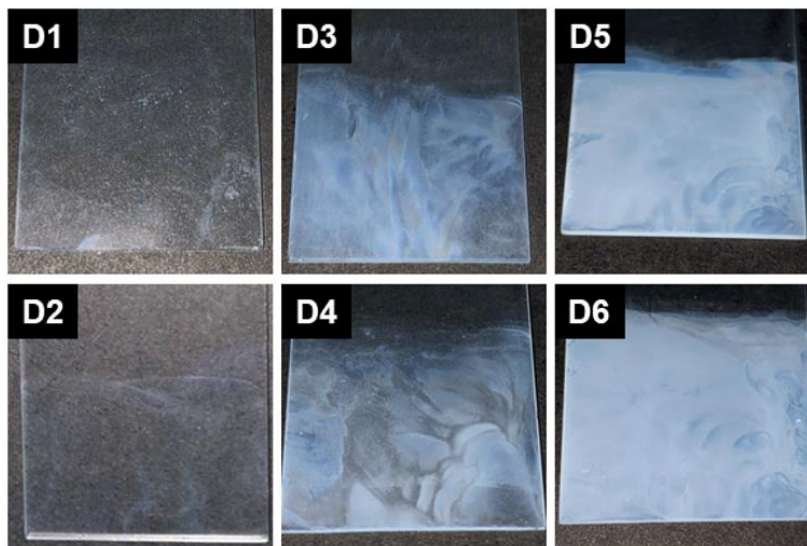


Figura 13. Capas de semillas obtenidas por técnica SILAR a 25 mM, variando n° de ciclos y tiempo de inmersión: (D1) 1 ciclo y 20 s., (D2) 1 ciclo y 30 s., (D3) 5 ciclos y 20 s., (D4) 5 ciclos y 30 s., (D5) 15 ciclos y 20 s., (D6) 15 ciclos y 30 s.

En la Figura 13 se aprecia que en todos los ensayos se logró algún grado de depósito de BiOCl sobre el sustrato, aunque con distintos espesores. Cuando se empleó un solo ciclo, tanto a 20 s como a 30 s, el recubrimiento presenta una capa muy fina y homogénea de partículas de BiOCl . Al incrementar el número de ciclos a cinco y mantener los mismos tiempos de inmersión, la deposición de BiOCl se vuelve más evidente y la superficie aparece más cubierta, aunque persisten áreas con mayor acumulación de material que otras. Finalmente, con 15 ciclos se observa un recubrimiento claramente más denso y homogéneo, lo que confirma que el número de ciclos incrementa el espesor del depósito.

Sin embargo, es importante destacar que el objetivo de esta etapa no es obtener capas con un mayor espesor, sino generar una capa de semillas delgada y homogénea, que funcione como puntos de nucleación para la etapa de deposición posterior. En este sentido, aunque los recubrimientos con 15 ciclos

presentan una cobertura más completa, su espesor excesivo resulta contraproducente para dicho propósito. Por lo tanto, se seleccionan las condiciones que permiten formar una capa de semillas fina, continua y estable, que mejor cumplen con este criterio.

De este modo, y considerando el criterio de obtener una capa semilla delgada y uniforme, se seleccionaron las muestras más representativas para el análisis morfológico. Las muestras seleccionadas para la etapa de observación mediante MEB fueron B4, D1 y D3. En la Figura 14 se observa que el depósito por coprecipitación (B4) corresponde a una capa compacta compuesta por partículas en forma de hojuelas aglomeradas que dan lugar a microflores, morfología típica del BiOCl sintetizado por coprecipitación [8]. En contraste, los depósitos obtenidos por el método SILAR (D1 y D3) presentan partículas de menor tamaño, distribuidas sobre toda la superficie. Cabe mencionar que, aunque no se aprecia con claridad la morfología a esta escala, este tipo de depósitos suele estar constituido por nanohojas de BiOCl [32].

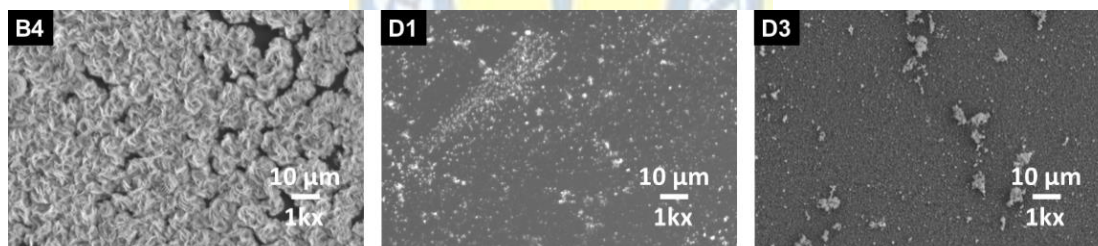


Figura 14. Imagen MEB de las capas de semillas seleccionadas (B4, D1 Y D3) con magnificación de 1000X.

La Figura 15 presenta los difractogramas de las muestras B4, D1 y D3 comparado con el patrón de referencia del BiOCl según la ficha PDF 06-0249. Los peaks de las muestras se ubican en las posiciones 11.98° , 24.10° , 25.86° , 32.50° , 33.45° y 36.54° asignadas a los planos cristalinos (001), (002), (101), (110), (102) y (003) de la fase tetragonal del BiOCl, respectivamente [8, 25]. Esto confirma que las capas de semillas tanto por coprecipitación como por SILAR

forman el material deseado. La muestra B4 tiene gran cristalinidad, mientras que las sintetizadas por SILAR pierden cristalinidad al disminuir su espesor. La muestra D1 es más amorfa que D3, siendo importante el aporte del sustrato de vidrio en el difractograma, a pesar de esto, en ambas muestras se observa el peak de intensidad correspondiente al plano (001) del BiOCl.

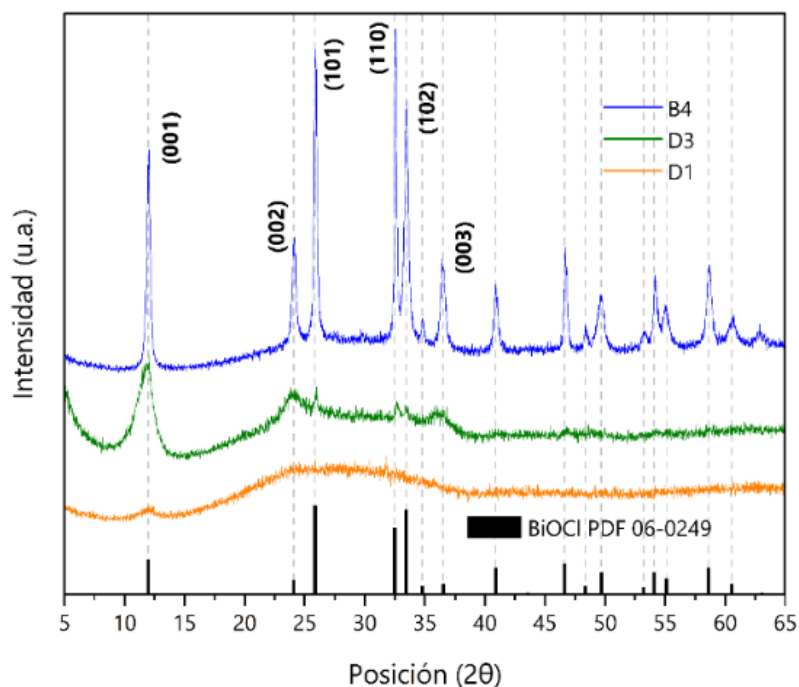


Figura 15. Difractograma de las muestras B4 (azul), D1 (naranja) y D3 (verde), y peaks BiOCl ficha PDF 06-0249 (negro).

- **Síntesis solvotermal sobre capa de semillas**

Una vez seleccionadas las tres capas de semillas, se depositó una película de BiOCl sobre cada una mediante síntesis solvotermal. Las películas obtenidas se presentan en la Figura 16 y fueron denominadas según la nomenclatura de la capa de semillas más el sufijo “-S”: B4-S, D1-S y D3-S.

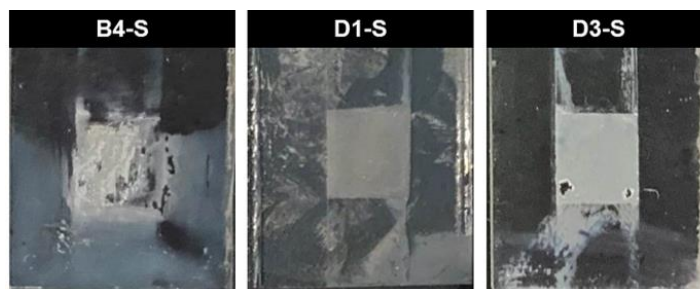


Figura 16. Películas delgadas de BiOCl obtenidas por síntesis solvotermal sobre capas de semillas B4, D1 y D3.

En la Figura 16 se observa que el depósito obtenido por síntesis solvotermal sobre la capa semilla B4 presenta una superficie irregular y una cobertura no uniforme a lo largo de la superficie del sustrato. En contraste, el recubrimiento sobre la capa semilla D3 muestra una deposición más homogénea y bien adherida en la mayor parte del área, aunque se evidencian desprendimientos parciales en zonas localizadas, lo que sugiere una adhesión limitada en determinados sectores. Finalmente, el depósito solvotermal sobre la capa semilla D1 presenta una cobertura completamente homogénea y continua, con excelente adherencia en toda la superficie del sustrato.

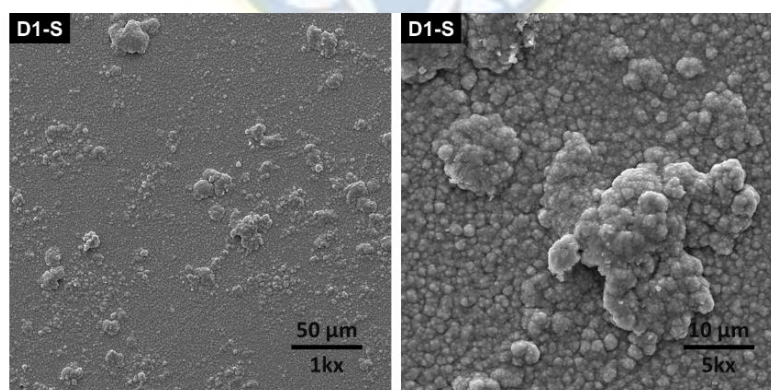


Figura 17. Imágenes MEB de la muestra D1-S, con 1000x y 5000x de magnificación.

Dado que la muestra D1 presentó las mejores condiciones de depósito, se realizó una observación adicional a mayores aumentos. En las micrografías MEB de la muestra D1-S (ver Figura 17) se observa un recubrimiento completo y continuo del sustrato. No obstante, la película presenta una morfología compacta y poco porosa, característica que podría representar una desventaja para su aplicación como capa semiconductor en una DSSC, donde se requiere una estructura más abierta que favorezca la difusión del electrolito y la captación de luz.

En resumen, los resultados experimentales demostraron que la incorporación de una capa de semillas favorece la adherencia del material depositado mediante síntesis solvotermal al proporcionar puntos de nucleación sobre el sustrato. Sin embargo, las películas obtenidas no presentaron las características morfológicas adecuadas para su aplicación en DSSC. Por ello, se decidió explorar la síntesis exclusivamente mediante el método SILAR, con el objetivo de lograr un mayor control sobre la película obtenida, garantizando cristalinidad y favoreciendo una morfología más porosa y uniforme, que otorgue una mayor área disponible para la adsorción del colorante.

4.1.3 Películas delgadas por técnica SILAR

Los métodos de síntesis empleados en las etapas anteriores no permitieron obtener películas de BiOCl que cumplieran simultáneamente con los criterios de homogeneidad, espesor controlado, buena adherencia al sustrato y morfología porosa. A partir de los resultados previos se observó que la técnica SILAR, al aumentar el número de ciclos, favorece la formación de películas más gruesas y continuas; por ello, en esta fase se decidió emplear exclusivamente esta ruta de síntesis. Se prepararon películas mediante SILAR con 30, 45 y 60 ciclos, denominadas E1, E2 y E3, respectivamente, utilizando un tiempo de inmersión de 30 segundos en cada solución precursora y un enjuague de 5 segundos al finalizar cada ciclo.



Figura 18. Imágenes de las muestras de BiOCl sintetizadas por SILAR: (E1) 30, (E2) 45 y (E3) 60 ciclos.

En la Figura 18 se observa que los recubrimientos obtenidos mediante esta ruta presentan un espesor considerablemente mayor y una morfología más homogénea en comparación con los obtenidos por los métodos anteriores. El espesor de las películas aumenta progresivamente con el número de ciclos de síntesis; sin embargo, se identifica un límite a partir del cual la película comienza a delaminarse y fragmentarse, como resultado de los esfuerzos mecánicos generados en los recubrimientos más gruesos [28, 41]. En este sentido, se determinó que el número más favorable de ciclos corresponde a 45, ya que, al alcanzar los 60 ciclos, la película sufre desprendimientos parciales que reducen su espesor, fenómeno que fue observado al limpiar la superficie de la película con etanol en ambas ocasiones que se sintetizó dicha película.

Dado que la muestra E2 presentó las características más adecuadas en términos de depósito de la película, se realizó un análisis morfológico a mayores aumentos. En la fotografía MEB (ver Figura 19) se aprecia con mayor detalle que el recubrimiento está constituido por nanohojas entrelazadas, una morfología típica de las películas de BiOX obtenidas mediante el método SILAR [32]. Asimismo, se observan zonas con nanohojas parcialmente aglomeradas, que corresponden a las partículas identificadas con mayor claridad en el aumento de 5000 x.

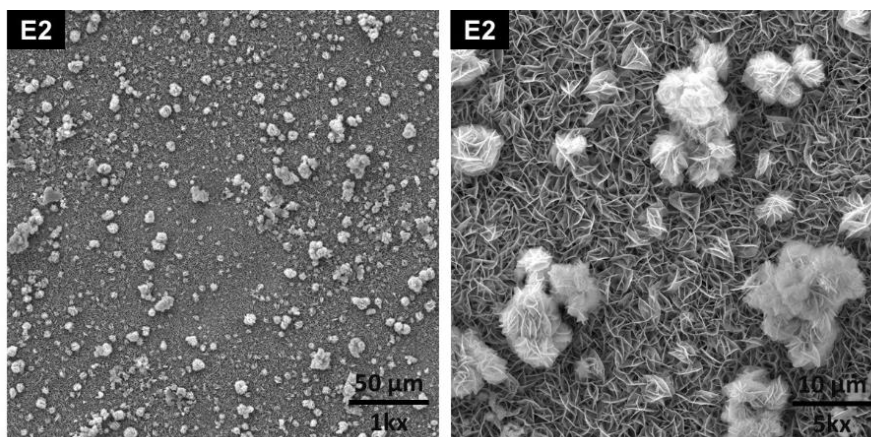


Figura 19. Imágenes MEB de la película sintetizada por SILAR a 45 ciclos (E2), con 1000x y 5000x de magnificación.

El difractograma de la muestra E2 (ver Figura 20) demuestra que las estructuras formadas en el sustrato corresponden a la fase tetragonal matlockita del BiOCl. Los peaks se ubican en las posiciones 11.98° , 24.10° , 25.86° , 32.50° , 33.45° y 36.54° , asignadas a los planos cristalinos (001), (002), (101), (110), (102) y (003), respectivamente [8, 25].

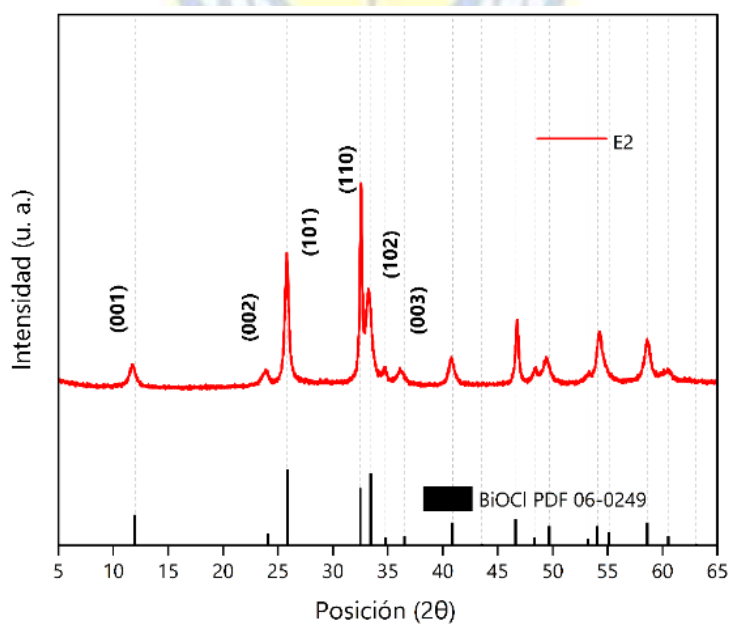


Figura 20. Difractograma de la muestra E2 y peaks BiOCl ficha PDF 06-0249 (negro).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que el método SILAR, aplicado de forma exclusiva bajo las condiciones actuales, presenta el mayor potencial para alcanzar los objetivos propuestos en esta memoria. Esta técnica permitió obtener películas con buena cobertura, espesor controlado y una morfología adecuada para su aplicación como capa semiconductor en DSSC. No obstante, aún se observan zonas con aglomeración de partículas, lo que podría afectar el transporte de portadores de carga en el semiconductor, por lo que en la siguiente etapa el trabajo se centrará en optimizar el proceso SILAR mediante la modificación de la concentración del ácido acético en la solución precursora, manteniendo constante el número de ciclos (45) y el tiempo de inmersión (30 s), con el propósito de obtener superficies más uniformes y con menor grado de aglomeración.

4.2 Películas optimizadas sintetizadas por SILAR

La morfología de una película sintetizada por SILAR se puede controlar modificando ciertas variables en la síntesis. Una de ellas es el pH de las soluciones precursoras, el cual depende del solvente. La literatura ha demostrado que esta variable influye directamente en el espesor y la morfología de las películas, lo que podría impactar en su desempeño. Por ello, se busca comprender las modificaciones estructurales y funcionales inducidas por esta variación, y además, entender la correlación entre las propiedades de las películas y el desempeño de las DSSC

Un estudio mostró que variar la concentración de ácido acético en la solución precursora de bismuto en películas de BiVO_4 , afectó tanto la porosidad como el espesor del depósito formado [42]. En aquel caso, se consiguió mayor porosidad en concentraciones menores de ácido acético. En esta memoria se estudió el efecto de esta variación en las propiedades de las películas.

Se sintetizaron cuatro películas por técnica SILAR. Las soluciones precursoras de bismuto se prepararon disolviendo 0.6189 g de nitrato de bismuto pentahidratado en 50 mL de ácido acético diluido al 5, 10, 15 o 20% en agua destilada, obteniéndose soluciones con pH 2.51, 2.31, 2.18 y 2.07, respectivamente. Para las cuatro películas, las soluciones precursoras de cloro se obtuvieron disolviendo 0.0932 g de cloruro de potasio en 50 mL de agua destilada. El ciclo de SILAR empleado consistió en sumergir el sustrato durante 30 segundos en la solución precursora de bismuto, seguido de 30 segundos en la solución precursora de cloro y finalmente 5 segundos en la solución de enjuague con agua destilada. Este ciclo se repitió 45 veces. Las soluciones precursoras de bismuto y cloro se renovaron al concluir los ciclos 20 y 40, y la solución de enjuague se renovó tras finalizar los ciclos 15 y 30, para disminuir la contaminación cruzada entre las soluciones [38]. Las muestras obtenidas fueron nombradas según su dilución de ácido acético, en orden ascendente: F1 (5%), F2 (10%), F3 (15%) y F4 (20%). Las muestras obtenidas se analizaron mediante observación visual, MEB, DRX, DRS, estimación de los valores de energía de la banda prohibida mediante el método de Kubelka-Munk, FTIR y medición del espesor por perfilometría.

En el análisis visual (ver Figura 21), tal como se esperaba, se encontró que en todas las muestras se depositó un recubrimiento homogéneo y en apariencia, relativamente grueso. En este análisis no hay diferencias notorias entre las cuatro muestras sintetizadas, por lo cual, se requirió un análisis más detallado para observar la variación de la morfología formada.

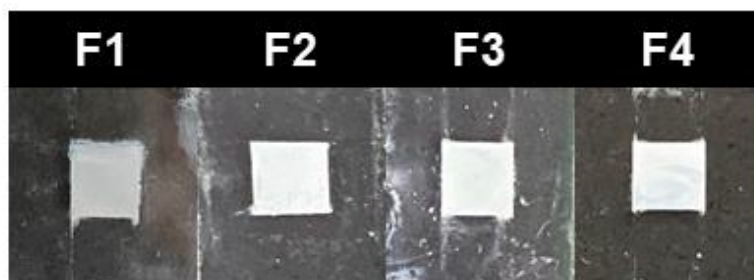
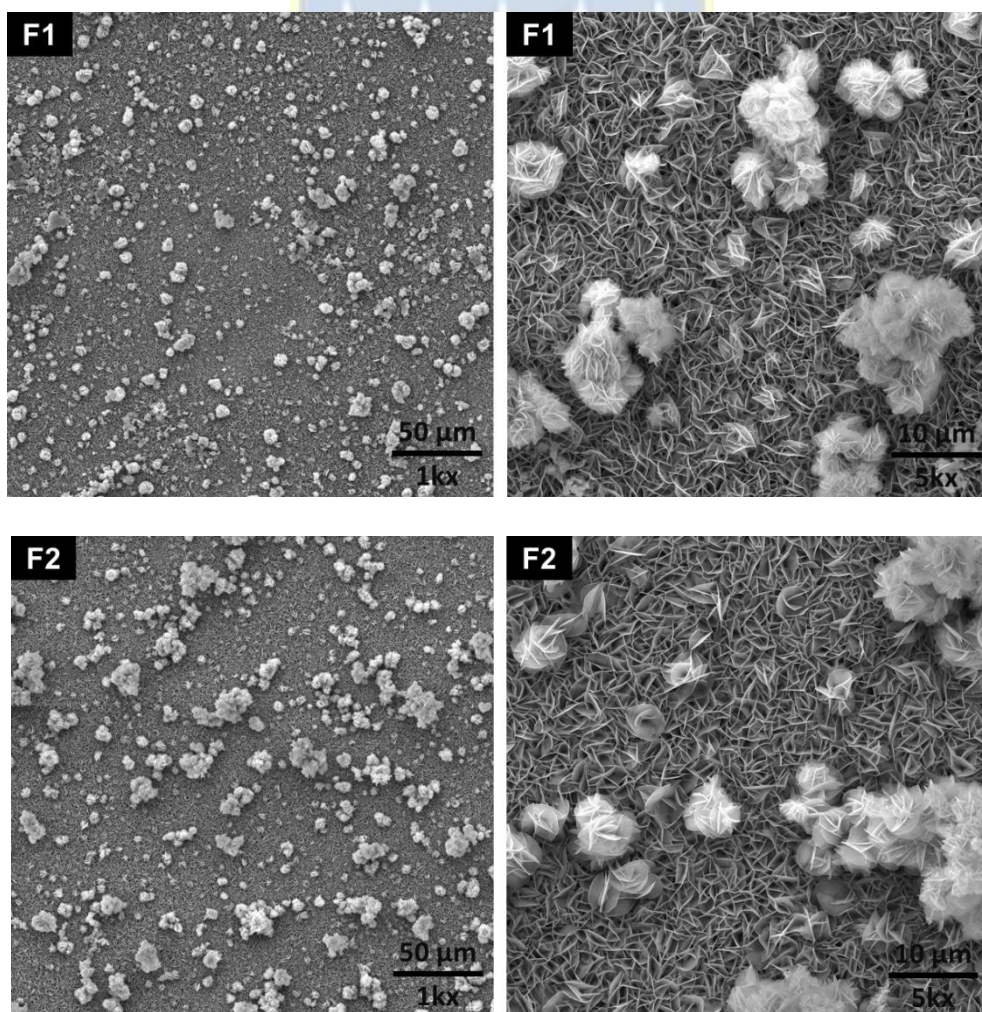


Figura 21. Muestras de películas de BiOCl sintetizadas por SILAR, con variación en la dilución de ácido acético: 5% (F1), 10% (F2), 15% (F3) y 20% (F4).

A continuación se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras F1 a F4.



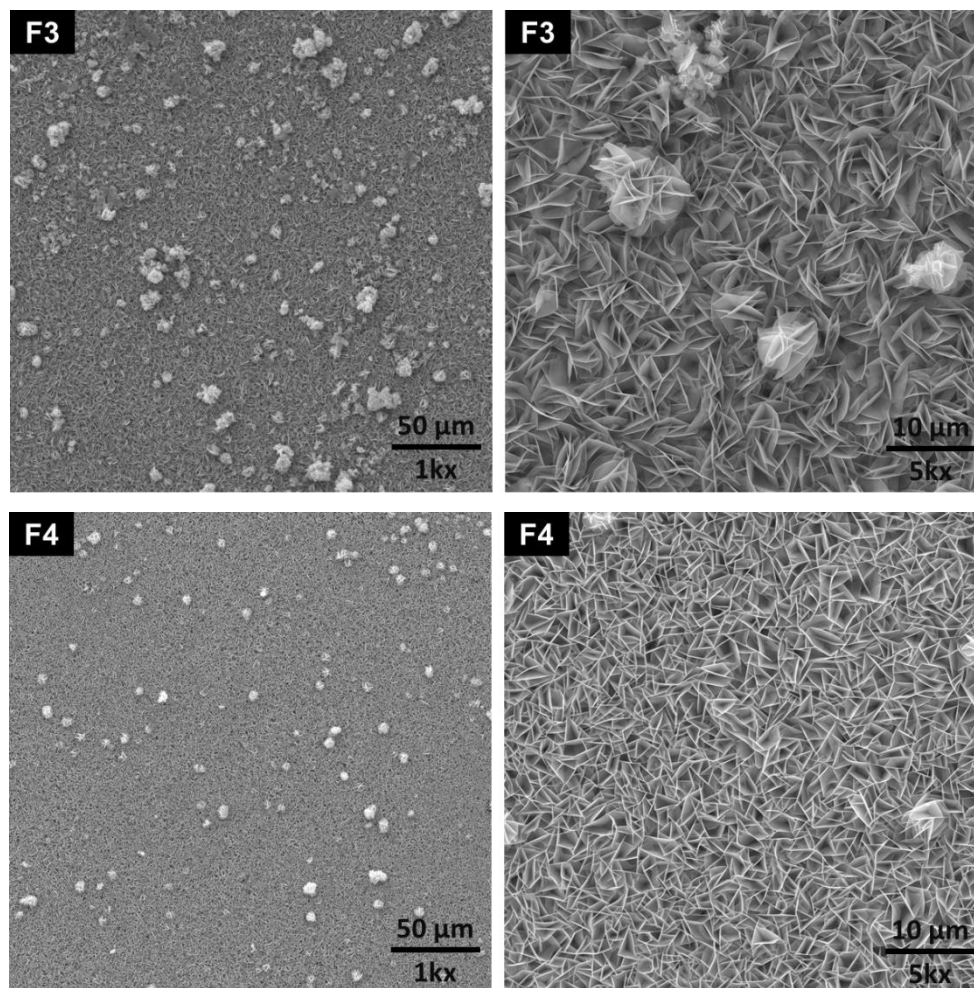


Figura 22 Imágenes MEB de las muestras F1 a F4, con magnificación 1000x y 5000x.

Las micrografías MEB de las cuatro muestras (ver Figura 22) muestran recubrimientos compuestos por nanohojas entrelazadas [32], que tienden a formar aglomerados en diferentes grados. En todos los casos se observa una morfología porosa, característica que confiere al material una alta área superficial, condición esencial para favorecer tanto la adsorción del colorante en la superficie de la película como la dispersión interna de la luz.

Sin embargo, la muestra F4, sintetizada con una concentración de 20 % de ácido acético, presenta la morfología más adecuada entre todas, destacándose por una notable disminución en el tamaño y cantidad de

aglomerados. Este comportamiento sugiere que el incremento en la concentración de ácido acético modera la velocidad de crecimiento de las partículas, promoviendo un desarrollo más lento, ordenado y denso de la película, en concordancia con lo reportado en la literatura [42].

La Figura 23 presenta el difractograma de las cuatro muestras comparado con el patrón de referencia del BiOCl según la ficha PDF 06-0249. Los peaks de las cuatro muestras coinciden con los peaks de referencia del BiOCl, demostrando que el depósito formado en los sustratos corresponde a la fase cristalina, tetragonal, matlockita del BiOCl y no a otras fases secundarias. Los peaks se ubican en las posiciones 11.98° , 24.10° , 25.86° , 32.50° , 33.45° y 36.54° , asignadas a los planos cristalinos (001), (002), (101), (110), (102) y (003), respectivamente [8, 25].

Es notable la correlación positiva entre la concentración de ácido acético y la intensidad en los peaks de los planos (001), (002) y (003). A medida que aumenta la concentración de ácido acético en la solución precursora de bismuto hay mayor intensidad en estos peaks, lo cual es beneficioso para la eficiencia del dispositivo, ya que el plano (001) es más eficaz en la separación de portadores de carga [7].

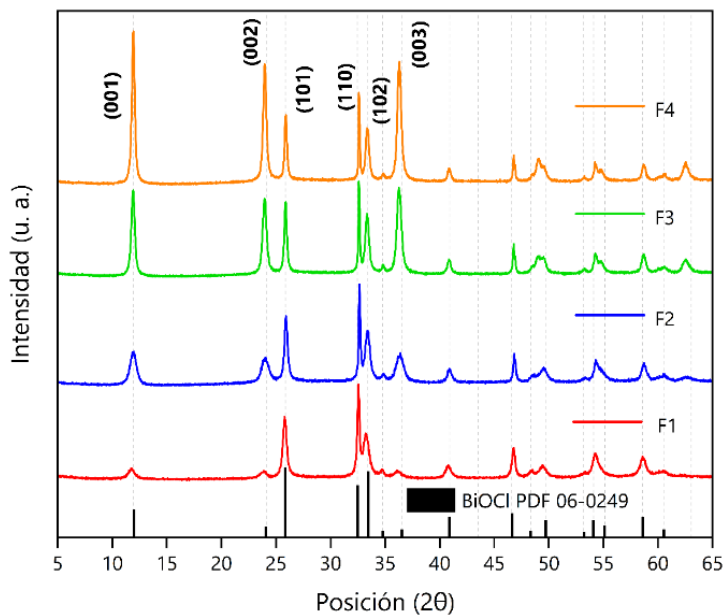


Figura 23. Difractograma de rayos X. De abajo hacia arriba, peaks BiOCl ficha PDF 06-0249 e intensidades de las muestras F1 a F4.

En la Figura 24 se muestra el espectro de reflectancia difusa (DRS) de las cuatro muestras, el cual permite identificar la región del espectro donde comienza la absorción del material. En todos los casos se observa una disminución de la reflectancia difusa a partir de aproximadamente 375 nm hacia longitudes de onda menores, lo que indica que las películas presentan su principal zona de absorción en la región UV (100-400 nm). Esta información se complementó con el cálculo de la energía de banda prohibida de cada muestra mediante la aproximación de Tauc.

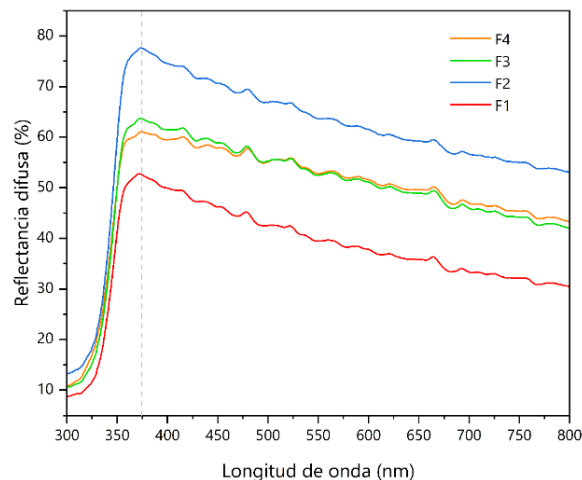


Figura 24. Espectro de reflectancia difusa de las muestras F1 a F4.

En la Figura 25 se presenta el gráfico de Tauc utilizado para estimar la energía de banda prohibida de las películas. Los valores de banda prohibida obtenidos fueron de 3.51 ± 0.03 eV para la muestra F1, 3.50 ± 0.02 eV para F2, 3.50 ± 0.02 eV para F3 y 3.51 ± 0.02 eV para F4. Estos resultados se encuentran dentro del rango reportado en la literatura para el BiOCl (aprox. 3.2-3.5 eV) [7]. En consecuencia, solo la fracción ultravioleta del espectro solar dispone de la energía suficiente para promover electrones desde la BV hasta la BC de las películas lo que es beneficioso para la aplicación estudiada en esta memoria.

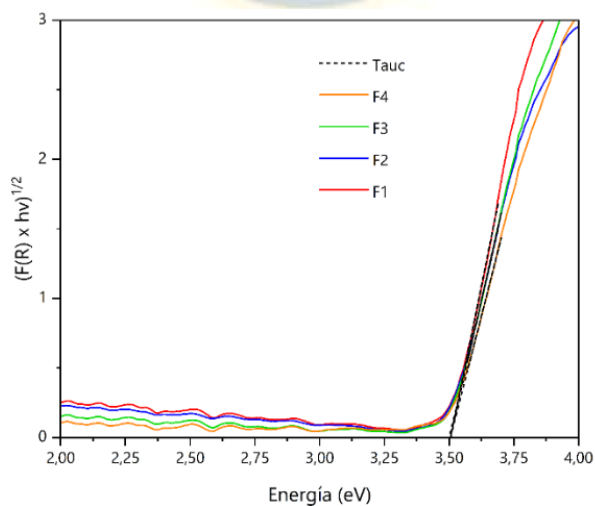


Figura 25. Gráfico de Tauc de las muestras F1 a F4.

Para conocer los enlaces presentes en las películas se utilizó espectroscopía FTIR. Se observa en la Figura 26 que las cuatro muestras tienen peaks característicos asociados a las vibraciones de los enlaces del BiOCl. Los peaks corresponden a las vibraciones siguientes: enlace Bi-O (524 cm^{-1}), enlace Bi-Cl (730 , 1077 , 1137 y 1390 cm^{-1}), grupo nitrato NO_3^- (1300 cm^{-1}), grupo hidroxilo O-H (1619 y 3542 cm^{-1}) y enlace C=O del grupo carboxilo COOH (1701 cm^{-1}) [8, 48-51].

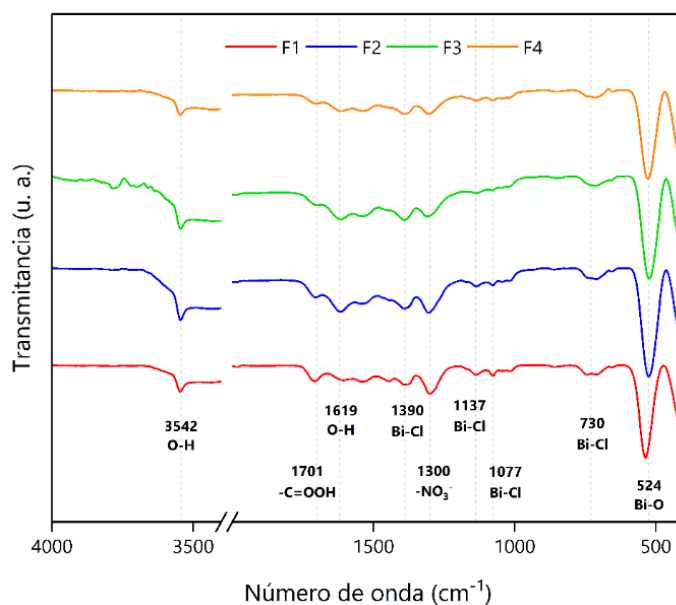


Figura 26. Gráfico del espectro FTIR de las muestras F1 a F4.

La existencia de los enlaces Bi-O y Bi-Cl en las películas confirman la formación del BiOCl; mientras que la aparición de los grupos nitrato, hidroxilo y carboxilo sugieren la presencia de residuos adheridos a la película, los cuales provienen del precursor del bismuto, de la humedad ambiental y/o del agua en solventes, y del solvente basado en ácido acético, respectivamente. La presencia de grupos hidroxilo es una condición fundamental de los fotoánodos aplicados en DSSC, ya que favorece el anclaje del colorante en la película semiconductor.

Para acotar el estudio, se escogieron las muestras F3 y F4, que presentan una superficie con menor cantidad de aglomerados y muestran peaks preferenciales en el plano (001), que es lo ideal para la aplicación estudiada en esta memoria. El siguiente gráfico (ver Figura 27) muestra el espesor de las muestras F3 y F4 obtenido por perfilometría.

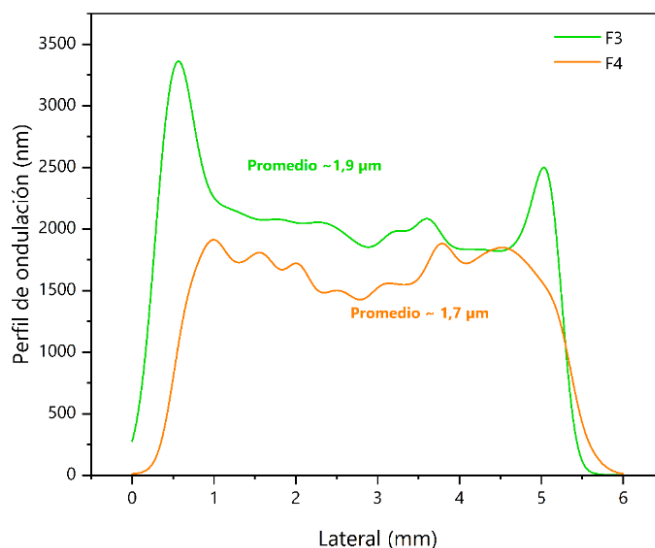


Figura 27. Gráfico de perfilometría (ondulación) de las muestras F3 y F4.

En la Figura 27 se observa que el espesor promedio de las muestras F3 y F4 es de 1.9 µm y 1.7 µm, respectivamente, valores cercanos a los reportados en la literatura de películas empleadas en esta aplicación [34]. En ambas muestras el espesor se mantiene relativamente uniforme en la zona central del sustrato. No obstante, en la muestra F3 se aprecia un crecimiento ligeramente mayor en los bordes, lo que podría estar asociado a condiciones locales del proceso de síntesis (distribución del precursor).

Con el propósito de optimizar las condiciones previas al montaje de la DSSC, se evaluó la reflectancia difusa de las películas de BiOCl sensibilizadas, variando el tiempo de inmersión en el colorante. Este procedimiento se llevó a cabo utilizando el colorante N719, con tiempos de sensibilización de 18, 21 y 24

horas, aplicados a películas preparadas según las condiciones de la muestra F4. Esta evaluación permitió determinar el efecto del tiempo de sensibilización sobre la adsorción del colorante y, por ende, la absorción de luz de las películas.

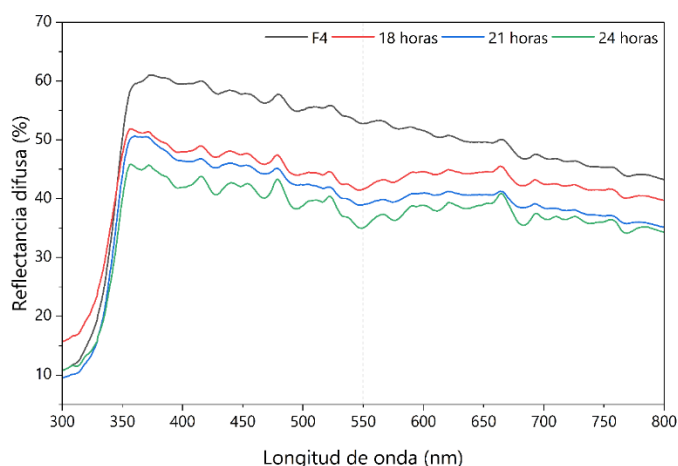


Figura 28. Espectro de reflectancia difusa de las películas sensibilizadas con colorante N719 durante 18, 21 y 24 horas, comparadas con la de la muestra F4.

En la Figura 28 se observa que las películas sensibilizadas presentan una reflectancia difusa menor en comparación con la muestra F4 (no sensibilizada), junto con un descenso pronunciado alrededor de los 550 nm, atribuible a la absorción característica del colorante N719, cuyo máximo se encuentra en torno a los 560 nm [52]. Asimismo, se evidencia que la reflectancia disminuye progresivamente al aumentar el tiempo de sensibilización, lo que indica una mayor adsorción del colorante sobre la superficie del BiOCl. En conjunto, estos resultados confirman la efectividad del proceso de sensibilización, por lo que se seleccionaron 24 horas como el tiempo óptimo para garantizar una mayor carga de colorante en la película.

4.3 Caracterización fotovoltaica de las DSSC mediante simulador solar

Se ensamblaron dos DSSC con las muestras F3 (15% ácido acético) y F4 (20% ácido acético), por sus propiedades más favorables. A continuación, se

muestran el gráfico (ver Figura 29) densidad de corriente y potencia vs voltaje de ambas DSSC sometidas a una simulación solar estandarizada y, además, se entrega una tabla con los parámetros eléctricos de las DSSC:

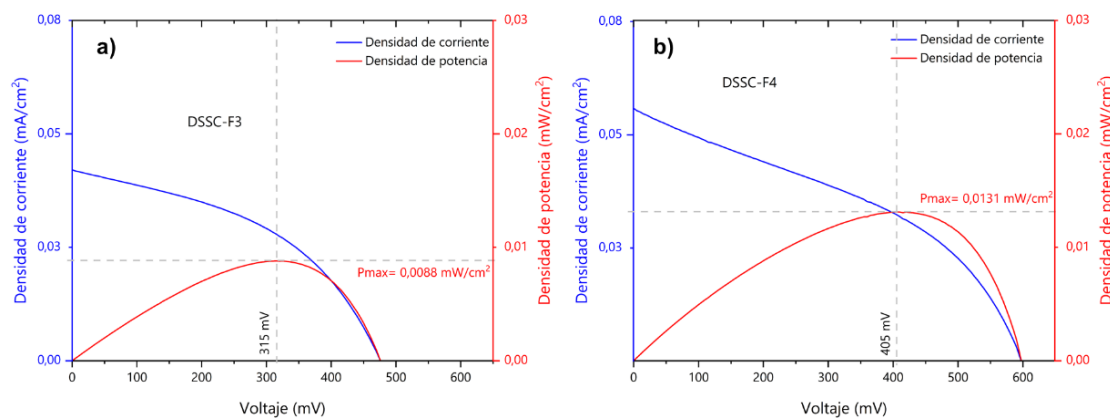


Figura 29. Curva J-V de DSSC ensamblada con a) muestra F3, b) muestra F4.

De acuerdo con las curvas J-V y los parámetros eléctricos obtenidos, la DSSC ensamblada con la muestra F4 presentó el mejor desempeño fotovoltaico, ya que alcanzó valores superiores de potencia y eficiencia en comparación con la celda fabricada con la muestra F3. Este mejor rendimiento puede asociarse al aumento de la intensidad de los planos (001), (002) y (003) observado al utilizar una mayor concentración de ácido acético durante la síntesis, lo que favorece la orientación preferencial del BiOCl. Cabe recordar que la exposición del plano (001) se ha relacionado con una separación de portadores de carga más eficiente, lo que contribuye directamente a mejorar el desempeño fotovoltaico del dispositivo debido a que disminuye la probabilidad de recombinación.

Tabla 3. Parámetros eléctricos de las DSSC caracterizadas y de la experiencia reportada por Luz et al. [34].

DSSC	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW/cm ²)	FF (%)	η (%)
DSSC-F3	475	0.042	0.0088	44.11	0.0088
DSSC-F4	600	0.056	0.0131	38.99	0.0131
Reporte [34]	120	0.057	-	40.6	0.003

Se observa en la Tabla 3 que las DSSC ensambladas con las muestras F3 y F4 obtuvieron un V_{oc} destacado, que compite con las celdas solares comerciales de silicio, las cuales tienen un V_{oc} de 600 mV [47]. En este contexto, un V_{oc} elevado indica un ordenamiento favorable entre la banda de conducción del semiconductor y el par redox del electrolito. A pesar de esto, la densidad de corriente generada es baja, esto indica un bajo flujo de portadores de carga en la celda, lo cual pudo originarse por que la banda de conducción podría ser mayor al LUMO, causando problemas de inyección de electrones del colorante hacia el semiconductor; o bien, la película semiconductor podría ofrecer demasiada resistencia, existiendo zonas de atrapamiento de electrones en el interior de ella.

Asimismo, al comparar estos resultados con los reportados por Luz et al. [34], se observa que las eficiencias alcanzadas por las DSSC fabricadas en esta memoria alcanzaron mejores eficiencias que la experiencia realizada en dicho trabajo, principalmente, debido al mayor V_{oc} conseguido. Esto sugiere que la ruta de síntesis empleada en esta memoria permite obtener dispositivos con un comportamiento fotovoltaico competitivo.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas delgadas de BiOCl empleando tres rutas: síntesis solvotermal, síntesis solvotermal sobre capa de semillas y síntesis SILAR. A través de un análisis visual de la calidad de las películas, se determinó que las películas más favorables eran obtenidas mediante la síntesis SILAR con concentración de 25 mM en las soluciones precursoras, 45 ciclos de síntesis, tiempo de inmersión de 30 segundos en cada solución precursora y 5 segundos de enjuague al final de cada ciclo. Esta ruta garantiza películas delgadas de BiOCl puro, ~2 μm espesor y morfología porosa, adecuada para su aplicación en DSSC.

Con la ruta seleccionada, se decidió variar un parámetro de la síntesis, este fue el porcentaje de dilución del ácido acético en agua destilada empleado como solvente del precursor de bismuto. Los porcentajes determinados fueron 5, 10, 15 y 20%, y para determinar el efecto de esta variación en las propiedades de las películas se realizaron distintas caracterizaciones. Un resultado destacado fue que la mayor concentración de ácido acético favorece el crecimiento preferencial en los planos cristalinos (001), (002) y (003) de la fase tetragonal BiOCl. Por otro lado, es evidente la disminución de las partículas aglomeradas en las películas al aumentar el porcentaje de ácido acético. En general, las cuatro muestras presentaron una banda prohibida cercana a los 3.5 eV, absorción exclusivamente en la región ultravioleta de la radiación solar y enlaces característicos del BiOCl. Además, las películas fabricadas con 15 y 20% tuvieron espesores de aproximadamente 1.9 y 1.7 μm , respectivamente.

Por último, se evaluó el desempeño fotovoltaico de las DSSC ensambladas con las películas delgadas fabricadas con 15 y 20% de ácido acético en la solución precursora de bismuto, mediante simulación solar estandarizada. Se obtuvo un mejor desempeño fotovoltaico para la DSSC ensamblada con la película sintetizada con la mayor concentración de ácido

acético. Esto puede correlacionarse con el aumento del peak correspondiente al plano cristalino (001), el cual es más eficiente en la separación de portadores de carga. Además, los cambios en la morfología y en el espesor también pueden ser factores relevantes en el mejor desempeño.

En conclusión, se demostró que es posible sintetizar películas delgadas de BiOCl mediante métodos químicos húmedos que posean las condiciones requeridas para ejercer el rol de material semiconductor en DSSC. Aunque las eficiencias alcanzadas por las celdas ensambladas en este trabajo son inferiores a las de las DSSC convencionales, los resultados de esta investigación establecen un punto de partida sólido para el estudio de las películas delgadas de BiOCl sintetizadas mediante el método SILAR, enfocadas a su aplicación en DSSC.

A partir de esta base, futuras investigaciones podrían profundizar en la ruta de síntesis SILAR optimizada en esta memoria, por ejemplo, ajustando la proporción del solvente de la solución precursora de bismuto u otras variables operacionales. Asimismo, los resultados de esta investigación podrían servir de referencia para futuros trabajos que evalúen el uso de este material en DSSC, así como en otras aplicaciones tecnológicas en las que el BiOCl ha demostrado un potencial prometedor, entre ellas la fotocatalisis y la optoelectrónica.

REFERENCIAS

1. Peake, S. *Renewable energy-power for a sustainable future* (4^{ta} edición). 2018. Oxford University Press.
2. N.R.E.L., *Best Research-Cell Efficiencies*. 2025. Revisado el 30/10/2025 de <https://www.nrel.gov/docs/libraries/pv/cell-pv-eff.pdf>
3. Candelise, C., J.F. Speirs, and R.J. Gross, *Materials availability for thin film (TF) PV technologies development: A real concern?* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. **15**(9): p. 4972-4981.
4. Shah, N., et al., *A review of third generation solar cells*. *Processes*, 2023. **11**(6): p. 1852.
5. Hagfeldt, A., et al., *Dye-sensitized photoelectrochemical cells*, in *Practical Handbook of Photovoltaics*. 2012, Elsevier. p. 479-542.
6. Muñoz-García, A.B., et al., *Dye-sensitized solar cells strike back*. *Chemical Society Reviews*, 2021. **50**(22): p. 12450-12550.
7. Singh, S., R. Sharma, and M. Khanuja, *A review and recent developments on strategies to improve the photocatalytic elimination of organic dye pollutants by BiOX (X= Cl, Br, I, F) nanostructures*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018. **35**: p. 1955-1968.
8. Pizarro-Castillo, L., et al., *The effect of sintering temperature on the properties of the BiOCl films for potential application in DSSC*. *Ceramics International*, 2023. **49**(10): p. 16305-16313.
9. Zanatta, A.R., *The Shockley–Queisser limit and the conversion efficiency of silicon-based solar cells*. *Results in Optics*, 2022. **9**: p. 100320.
10. Ren, Y., et al., *Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells*. *Nature*, 2023. **613**(7942): p. 60-65.
11. O'regan, B. and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. *Nature*, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
12. Fallah, M., et al., *Enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cell by increasing the light trapping and decreasing the electron-hole recombination rate due to Ag@ TiO₂ core-shell photoanode structure*. *Materials Research Express*, 2019. **7**(1): p. 016409.

13. Uprety, P., et al., *Morphological and optical properties of low temperature processed SnO₂: F*. *physica status solidi (b)*, 2017. **254**(10): p. 1700102.
14. Sanjay, P., et al., *Optical, spectral and photovoltaic characterization of natural dyes extracted from leaves of Peltophorum pterocarpum and Acalypha amentacea used as sensitizers for ZnO based dye sensitized solar cells*. *Optical Materials*, 2018. **83**: p. 192-199.
15. Sengupta, D., et al., *Effects of doping, morphology and film-thickness of photoanode materials for dye sensitized solar cell application—A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. **60**: p. 356-376.
16. Fina, J., et al., *Enhancing light harvesting in dye-sensitized solar cells through mesoporous silica nanoparticle-mediated diffuse scattering back reflectors*. *Electronic Materials*, 2023. **4**(3): p. 124-135.
17. Kabir, F., et al., *Instability of dye-sensitized solar cells using natural dyes and approaches to improving stability—an overview*. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022. **52**: p. 102196.
18. Al-Alwani, M.A., et al., *Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. **65**: p. 183-213.
19. Callister Jr, W.D. and D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. 2020: John wiley & sons.
20. Wolf, H.F., *Semiconductors*. Wiley-Interscience, 1971.
21. Hui, R. and M. O'Sullivan, *Fiber-Optic Measurement Techniques*. 2022: Academic Press.
22. Cai, Y., et al., *Near-infrared light driven ZnIn₂S₄-based photocatalysts for environmental and energy applications: Progress and perspectives*. *Molecules*, 2023. **28**(5): p. 2142.
23. Landi Jr, S., et al., *Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements*. *Solid state communications*, 2022. **341**: p. 114573.

24. Castillo-Cabrera, G.X., et al., *Bismuth oxyhalide-based materials (BiOX: X= Cl, Br, I) and their application in photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants in water: a review*. *Frontiers in Chemistry*, 2022. **10**: p. 900622.
25. Cao, S., et al., *A novel BiOCl film with flowerlike hierarchical structures and its optical properties*. *Nanotechnology*, 2009. **20**(27): p. 275702.
26. Kong, B., T. Zeng, and W. Wang, *The n-type and p-type conductivity mechanisms of the bulk BiOCl photocatalyst from hybrid density functional theory calculations*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021. **23**(35): p. 19841-19853.
27. Rafique, M., et al., *Nanostructure materials and their classification by dimensionality*, in *Nanotechnology and photocatalysis for environmental applications*. 2020, Elsevier. p. 27-44.
28. Ratnayake, S.P., et al., *SILAR deposition of metal oxide nanostructured films*. *Small*, 2021. **17**(49): p. 2101666.
29. Hailili, R., et al., *Exploring the potential of BiOCl Photocatalysts in sustainable chemistry*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025. **544**: p. 216964.
30. Mera, A.C., et al., *Effect of temperature and reaction time during solvothermal synthesis of BiOCl on microspheres formation: implications in the photocatalytic oxidation of gallic acid under simulated solar radiation*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020. **95**: p. 146-156.
31. Bhachu, D.S., et al., *Bismuth oxyhalides: synthesis, structure and photoelectrochemical activity*. *Chemical Science*, 2016. **7**(8): p. 4832-4841.
32. Jia, H., et al., *Facile synthesis of bismuth oxyhalide nanosheet films with distinct conduction type and photo-induced charge carrier behavior*. *Applied Surface Science*, 2018. **441**: p. 832-840.
33. Cheng, H., B. Huang, and Y. Dai, *Engineering BiOX (X= Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications*. *Nanoscale*, 2014. **6**(4): p. 2009-2026.
34. Luz, A., et al., *p-DSSCs with BiOCl and BiOBr semiconductor and polybromide electrolyte*. *Solid state sciences*, 2013. **19**: p. 172-177.
35. Majid, A. and M. Bibi, *Cadmium based II-VI semiconducting nanomaterials*. *Gewerbestrasse*, 2018. **11**: p. 6330.

36. Liu, Z., et al., *Solvothermal synthesis of BiOBr thin film and its photocatalytic performance*. Applied surface science, 2014. **288**: p. 369-372.
37. Gao, C., et al., *A simple and rapid electrodeposition method to prepare seed layer of WOX on the ITO glass for solvothermal synthesis of WO₃ nanowires film*. Materials Letters, 2022. **328**: p. 133136.
38. Ratnayake, S.P., et al., *SILAR deposition of bismuth vanadate photoanodes for photoelectrochemical water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(45): p. 25641-25650.
39. Abuelwafa, A., et al., *Synthesis, structure, and optical properties of the nanocrystalline bismuth oxyiodide (BiOI) for optoelectronic application*. Optical Materials, 2020. **109**: p. 110413.
40. Gossen, K. and A. Ehrmann, *Influence of FTO glass cleaning on DSSC performance*. Optik, 2019. **183**: p. 253-256.
41. Abdul, M., *Thin Films Processed by SILAR*. Thin Films: Deposition Methods and Applications, 2023: p. 41.
42. Guo, W., et al., *A simplified successive ionic layer adsorption and reaction (s-SILAR) method for growth of porous BiVO₄ thin films for photoelectrochemical water oxidation*. Journal of the Electrochemical Society, 2017. **164**(2): p. H119.
43. Rendon, S.M., et al., *Analysis of dye degradation products and assessment of the dye purity in dye-sensitized solar cells*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2015. **29**(23): p. 2245-2251.
44. Hegazy, A., et al., *TiO₂ nanoparticles optimized for photoanodes tested in large area Dye-sensitized solar cells (DSSC)*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **153**: p. 108-116.
45. Zakaria, P., et al. *Efficiency enhancement of dye-sensitized solar cell with PVdF-HFP: MP11: NaI quasi-solid-state electrolyte*. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2023. IOP Publishing.
46. Bavi, E.P., S.N. Jouybari, and F. Mousavi, *A rapid method for producing highly diffuse reflective white paint as the back surface reflector in dye-sensitized solar cell*. Optical Materials, 2022. **131**: p. 112647.
47. Smets, A., et al., *Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*. 2016: Bloomsbury Publishing.

48. Yang, X., et al., *Rapid synthesis of ultra-thin square BiOCl nanoplates for efficient photodegradation of pollutants*. Solar Energy, 2025. **287**: p. 113212.
49. Ma, W., et al., *Facile synthesis of the magnetic BiOCl/ZnFe₂O₄ heterostructures with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **508**: p. 135-141.
50. Yang, Z., et al., *Photoreductive BiOCl ultrathin nanosheets for highly efficient photocatalytic color switching*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**(7): p. 8604-8613.
51. Max, J.-J. and C. Chapados, *Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: comparison between different acids and their salts*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(16): p. 3324-3337.
52. Hardani, H., et al., *Optimizing Solar Power: The Impact of N719 Dye Concentration on DSSC Efficiency with TiO₂ Nanoparticles*. Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science, 2025. **5**(1): p. 254-266.

