

Caracterización de películas delgadas de SnO₂ obtenidas sobre vidrio por aspersión pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel

Garnica I.[#], Pérez Santiago A. D., Gochi-Ponce Y.*

Instituto Tecnológico de Oaxaca, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Av. Ing. Víctor Bravo Ahuja 125 esq. Calz. Tecnológico. C.P. 68030. Oaxaca, Oax.

Paraguay-Delgado F.

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.
Av. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua.
C.P. 31109. Chihuahua, Chihuahua.*

(Recibido: 8 de enero de 2013; Aceptado: 20 de abril de 2013)

Se depositaron películas delgadas de SnO₂ sobre sustratos de vidrio por la técnica de aspersión pirolítica intermitente utilizando una solución de SnCl₄·5H₂O en metanol. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD; X-ray diffraction), espectroscopía UV-VIS, microscopía electrónica de barrido (SEM; scanning electron microscopy) y medición de resistividad por el método de Van Der Pauw. De acuerdo con los resultados, se obtuvo alta transmitancia en el espectro de luz visible, se determinó la fase casiterita del SnO₂ y se observó uniformidad de la película en todo el sustrato. Las características ópticas, eléctricas y estructurales obtenidas en la síntesis del material fueron adecuadas para su aplicación como electrodos en celdas solares de tipo Grätzel, con una alta transmitancia (>80%), una baja resistividad ($9.28 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), una alta densidad de portadores ($6.24 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). El espesor fue determinado desde el espectro de transmitancia y el tamaño de cristalito fue obtenido desde el difractograma de rayos X por medio de la ecuación de Scherrer.

Palabras clave: Películas delgadas; Aspersión pirolítica; Celdas solares; Casiterita.

SnO₂ thin films were deposited on glass substrates by intermittent spray pyrolysis technique, using solution of SnCl₄·5H₂O in methanol. Thin films obtained were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), UV-VIS spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and resistivity measurements by Van der Pauw method. According to results, high transmittance in visible light spectrum, cassiterite phase of SnO₂ and uniformity of the film across the substrate were determined. Optical, electrical and structural features obtained in material synthesis are appropriate for electrodes in Grätzel solar cells such as high transmittance (>80%), low resistivity ($9.28 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) and high density of carriers ($6.24 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Thickness of the film was determined based on transmittance spectra and the crystallite size from XRD diffractogram by Scherrer's equation.

Keywords: Thin films; Spray pyrolysis; Solar cells; Cassiterite.

1. Introducción

Los óxidos conductores transparentes (TCO's; transparent conducting oxides) han atraído la atención en años recientes debido a sus excelentes propiedades eléctricas y ópticas [1].

Entre ellos, el óxido de estaño (SnO₂) presenta varias ventajas con respecto a otros, como el óxido de indio estaño (ITO; indium tin oxide), por su bajo costo, baja resistencia eléctrica, elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, amplia banda prohibida, alta estabilidad química y térmica, así como un reducido índice de toxicidad [2-3]. El SnO₂ es un semiconductor tipo N debido a sus vacancias de oxígeno que actúan como donantes de electrones, es ampliamente utilizado como sensor de gases, conductor transparente y catalizador [4]. Debido a sus buenas propiedades adsorbentes y estabilidad química, se puede depositar sobre vidrio, cerámica, óxidos, entre otros sustratos. Tiene un punto de fusión de 1630°C, lo que permite utilizarlo en aplicaciones que son sometidas a altas temperaturas. Además no reacciona fácilmente con el oxígeno ni con vapor de agua [5].

El SnO₂ es un aislante en su forma estequiométrica. Sin embargo, en su forma habitual no estequiométrica tiene una

marcada presencia de vacantes de oxígeno, lo que le transforma en un buen conductor degenerado. La energía de formación de estos defectos intrínsecos es del orden de (2.25 eV), razón por la cual generalmente aparecen en elevada concentración en la estructura del SnO₂. Estos defectos generan niveles donadores por debajo de la banda de conducción del SnO₂ responsables de su conductividad tipo N. Además, la concentración de portadores de carga y por tanto la conductividad, pueden incrementarse mediante la adición de dopantes como Sb, Pt o F. Debido a estas propiedades, el SnO₂ se ha empleado en la fabricación de celdas solares [6].

En este trabajo, se aprovecha la baja resistividad y alta transmitancia de las películas de SnO₂ para su aplicación en celdas solares como contactos eléctricos transparentes debido a que no obstaculiza el paso de luz visible y recolecta la máxima intensidad de corriente eléctrica [7].

El procedimiento que se utilizó fue reportado por J. Tanaka *et al* [8] y referido por M. Grätzel *et al* [9].

2. Metodología

2.1. Materiales

El cloruro de estaño (IV) pentahidratado, 98% de pureza, fue adquirido en Sigma-Aldrich y usado sin ningún tratamiento; el metanol al 99% grado reactivo fue de marca Fluka. Los vidrios utilizados fueron de 2 tipos, portaobjetos comerciales con corte esmerilado de dimensiones de 75 x 25 x 1 mm denominado **R1** y vidrio comercial de 50 x 50 x 3 mm denominado **C1**. Se utilizó como referencia un vidrio conductor comercial FTO (Fluorine-doped tin oxide) de 20 x 20 x 2 mm, marca SPI Supplies, resistencia eléctrica del vidrio de 15 – 30 Ω , transmitancia de 80 – 82 % (visible), espesor nominal de recubrimiento de 600 - 1,000 Å, espesor del sustrato de 2 mm y placas de azulejo recortado como soporte para los vidrios, además un dispersor comercial de 50 mL marca Multiplastic.

2.2. Preparación de la Película

La sal de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en metanol al 100%. Los vidrios fueron lavados con detergente neutro y después limpiados con alcohol isopropílico anhidrido al 99.5 % marca Sigma-Aldrich para eliminar cualquier residuo graso.

El diagrama que se presenta en la Figura 1 muestra el procedimiento para obtener la película conductora, como se describe a continuación. Los vidrios se colocaron sobre una placa de azulejo y se sometieron a 500 °C en una mufla pre-calentada marca Newtronic. Después de 10 minutos, se retiraron de la mufla e inmediatamente fueron rociados con la solución. Este proceso se realizó por varias repeticiones o ciclos, pero se mantiene el tiempo de calentamiento a 2.5 minutos.

La resistencia eléctrica se midió con un multímetro a 1 mm de separación entre las puntas como el equivalente de la resistividad de superficie Ω/\square (ohms por cuadro) [8]. La resistividad de volumen fue calculada por un sistema de medición de efecto Hall por el método de Van der Pauw, marca Ecopía, modelo HMS-5000 con un promedio de 4 mediciones. Las gráficas de transmitancia fueron obtenidas por un espectrofotómetro UV-VIS marca Perkin Elmer modelo Lambda. A partir del

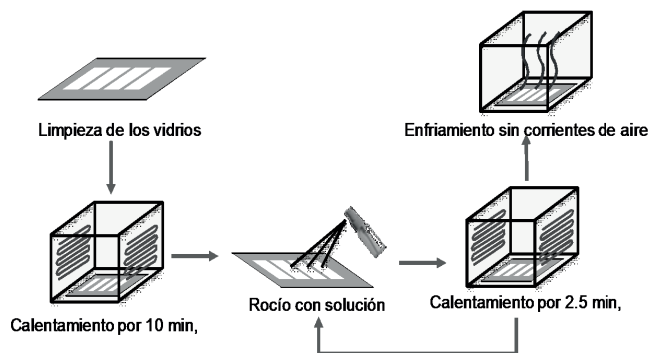


Figura 1. Diagrama del procedimiento de síntesis

espectro se determinó el espesor de la película. Los patrones de XRD fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X, marca PANalytical, modelo X'pert PRO para determinar el tamaño de cristalito por medio de la ecuación de Scherrer y las imágenes de SEM fueron obtenidas por un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, marca JEOL, modelo JSM-7401F.

2.3. Mediciones de la celda solar

El colorante utilizado para las pruebas de la celda solar fue la Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*), este colorante natural tienen la ventaja de ser accesible, fácilmente almacenable y su extracto no tiene una descomposición a la luz visible en comparación con los extractos de fresas o moras, que también se han reportado como candidatos para celdas solares por su alto contenido de antocianinas, que son los complejos fenólicos responsables del color [10, 11].

Las mediciones para determinar la eficiencia en la conversión se realizaron con referencia a un valor de irradiancia de 900 W/m^2 , este valor fue obtenido por el promedio de irradiancia durante las mediciones realizadas entre las 12:00 y 13:00 horas del día, en una Estación Sinóptica Meteorológica Automática – ESIME, ubicada junto al Aeropuerto Internacional de Oaxaca.

3. Resultados y Discusión

De acuerdo con la metodología descrita previamente, los valores obtenidos de la resistividad de superficie en el recubrimiento para el ciclo inicial se obtuvieron en un rango de 5 a 10 $\text{K}\Omega/\square$; sin embargo, en cada ciclo disminuyó su valor de forma no lineal. En la Figura 2 se muestra la curva de comportamiento de la resistividad de superficie, el comportamiento se apega a una tendencia exponencial. Finalmente, la reducción de la resistividad de superficie es muy pequeña, se obtienen valores en el rango de 80 a 120 Ω/\square conforme el número de ciclos se

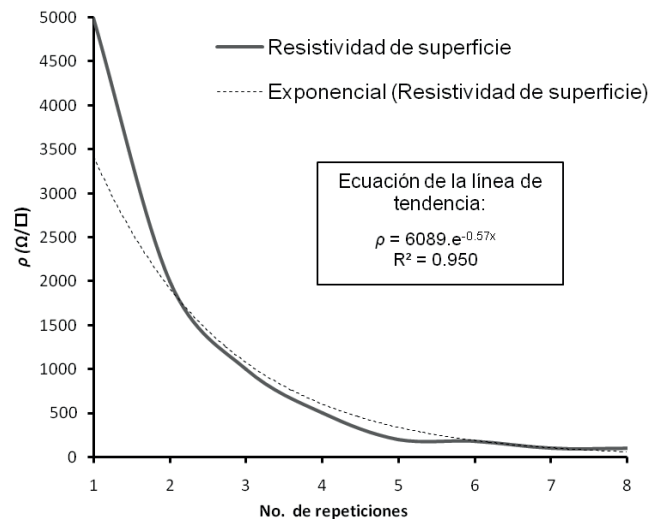


Figura 2. Gráfica de comportamiento de la resistividad de superficie en relación con el número de repeticiones

incrementa, así mismo la posibilidad de deformación, opacidad de los vidrios o la fractura del soporte cerámico también aumenta debido al choque térmico.

La aspersión a los vidrios **R1** se llevó a cabo con un mayor número de repeticiones que con los vidrios **C1** para obtener una resistividad de superficie en el intervalo de 100 a 200 Ω/□.

Los valores obtenidos para la resistividad de volumen y para la densidad de portadores por el método de Van Der Pauw, fueron de $9.28 \times 10^{-03} \Omega \cdot \text{cm}$ y $6.24 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Estos valores son parecidos a los obtenidos para óxidos como el ZnO obtenidos por otras técnicas [12-14].

Uno de los parámetros importantes que se consideró para obtener películas más transparentes y uniformes fue la temperatura, en referencia a los estudios reportados [8] se maneja una temperatura de trabajo de 600 °C, sin embargo los vidrios tienden a deformarse o presentar una cierta opacidad causada por la migración del sodio hacia la superficie del vidrio. Por lo tanto, una temperatura menor a 500 °C dio como resultado un recubrimiento de polvo blanco, probablemente debido a residuos de cloruro de estaño, lo que muestra que a esa temperatura, no se logra completar la pirólisis de la solución. La uniformidad del recubrimiento y transparencia del vidrio conductor se relaciona con el tamaño y distribución de las partículas de SnO₂ depositadas sobre la superficie.

Varios artículos reportan el uso de los vidrios comerciales para celdas solares [15-17], sin embargo, su aplicación resulta costosa. En este estudio sólo se consideraron las características y propiedades de los vidrios de FTO para efectos de comparación con los vidrios obtenidos. Así mismo, algunos estudios reportan la preparación de vidrios conductores mediante técnicas especializadas tales como screen printing, sputtering, spin coating, ablación laser, [18-20]. En este contexto, una de las aportaciones de esta investigación es obtener películas conductoras uniformes que puede manipularse más fácilmente y que además resulta ser una técnica de síntesis más económica que adquirir los vidrios comerciales y/o emplear las técnicas de depósito con equipo sofisticado.

En la Figura 3, se observan los espectros de transmitancia en función de longitud de onda, estos resultados indican que

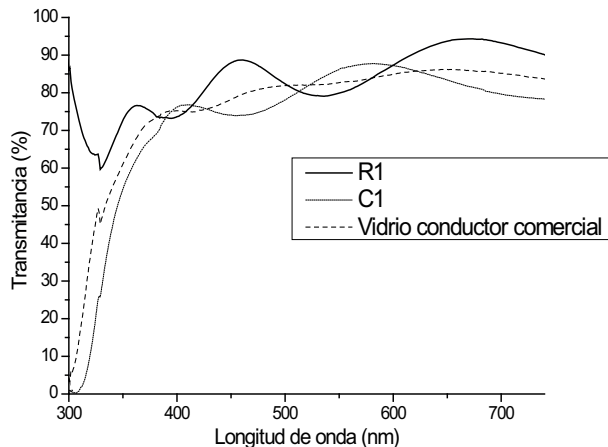


Figura 3. Gráfica de transmitancia de los vidrios conductores obtenidos y el vidrio conductor comercial

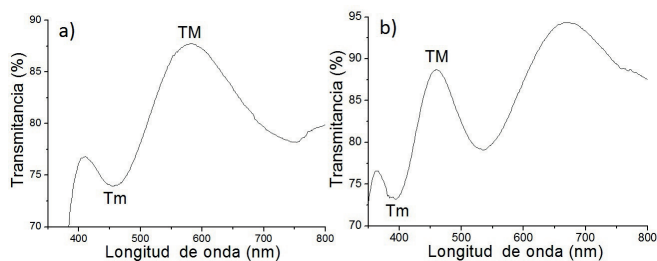


Figura 4. Gráfica de transmitancia del vidrio a) C1 y b) R1

los vidrios conductores obtenidos (R1 y C1) tienen un valor de transmitancia aproximado al 80% en el rango de luz visible (400 a 700 nm), comparable con la transmitancia del vidrio conductor comercial FTO. Además, la tendencia en las curvas de los vidrios obtenidos es similar en comparación con el resultado del vidrio comercial.

La Figura 4 muestra los máximos y mínimos de la curva de transmitancia en los vidrios **C1** y **R1**. Mediante los valores T_m (mínimo) y T_M (máximo) es posible calcular el espesor de la película a partir de los siguientes métodos: El método de la envolvente [19] y el método de mínimos [20].

En el método de la envolvente tenemos las ecuaciones (1) y (2):

$$N = 2s \left(\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \frac{s^2 + 1}{2} \tag{1}$$

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \tag{2}$$

Donde *N* y *n* relacionan los máximos y mínimos consecutivos del espectro de transmitancia con el índice de refracción del vidrio (sustrato), *s*=1.51, es el índice de refracción del vidrio, T_M es un máximo y T_m un mínimo de la curva. Si se tienen dos máximos adyacentes de interferencia de longitudes de onda λ₁ y λ₂ con índices de refracción n₁ y n₂, siendo M=1/2 para un mínimo y un máximo adyacente. A partir de estas condiciones de máximos y mínimos de interferencia se puede encontrar el espesor (*d*) de la película por medio de la ecuación (3):

$$d = M \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \tag{3}$$

En el método de mínimos usamos las ecuaciones (4) y (5):

$$M = \frac{2s}{T_{\min}} - \frac{s^2 + 1}{2} \tag{4}$$

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \tag{5}$$

Donde *M* y *n* relacionan los mínimos de la gráfica con el índice de refracción del vidrio, y T_{min} es el valor de λ en un mínimo. Resolviendo las ecuaciones (4) y (5) para dos mínimos consecutivos podemos encontrar el espesor de la película (*d*) con la ecuación (6).

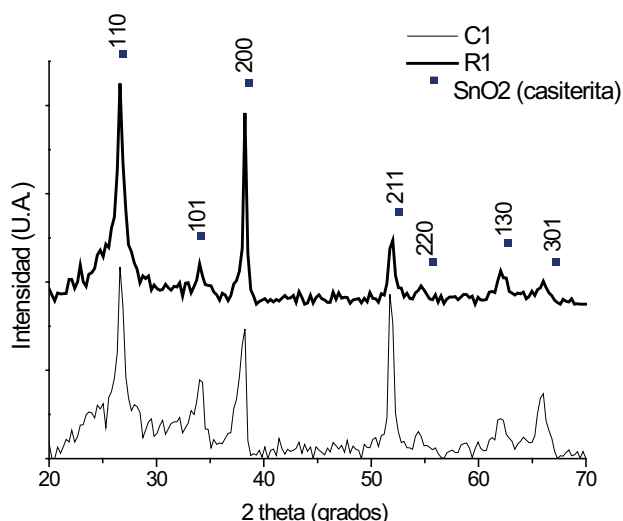


Figura 5. Difractogramas por rayos X de C1 y R1

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (6)$$

De acuerdo a las ecuaciones anteriores, el espesor calculado de las películas corresponde a los valores que se presentan en la Tabla 1:

Tabla 1. Espesor de las películas

| Vidrio | Método de la envolvente (nm) | Método de los mínimos (nm) |
|--------|------------------------------|----------------------------|
| C1 | 296 | 274 |
| R1 | 413 | 332 |

Los resultados indican que la película del vidrio C1 tiene un espesor menor, debido al número de ciclos aplicados. La diferencia del valor de R1 se debe a que cada método considera diferentes valores de la curva y esto depende de la región analizada.

La Figura 5 presenta los difractogramas de Rayos X de los recubrimientos C1 y R1 respectivamente. En ambos se observan intensidades bien definidas, los cuales coinciden con las intensidades características del óxido de estaño en fase casiterita (JCPDS card 72-1147) [21-23], esta información también coincide con resultados obtenidos por otras técnicas de depósito como ablación laser [24].

Por medio de la fórmula de Scherrer (7), se determinó el tamaño promedio del cristalito [17].

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Siendo t el tamaño del cristalito, K la constante dependiente de la forma del cristalito (típicamente 0.89) [18], λ la longitud de onda de los rayos X incidentes, β es el ancho del pico de rayos X difractado a la mitad de su altura, θ es la mitad del ángulo 2θ para el cual se registra la máxima intensidad, estos

valores deben estar en radianes. Mediante la fórmula (7) se calcularon los valores promedio de tamaño de cristalito de 20.4 nm para C1 y 20.8 nm para R1; estos valores coinciden con los resultados de S. Majumder [25], quien reportó que el factor de crecimiento de cristalito se relaciona con la temperatura. Sin embargo, en este estudio los depósitos se realizaron a la misma temperatura, por lo tanto el tamaño de cristalito no presentó variaciones significativas.

Las imágenes obtenidas por SEM, bajo las mismas condiciones, se muestran en la Figura 6 se observa que existe un recubrimiento uniforme de la película y un tamaño nanométrico de los cristalitos, las magnificaciones usadas fueron 5,000 aumentos y 50,000 aumentos para C1 y R1. La figura 6a) presenta una alta distribución de los cristalitos sobre el sustrato del vidrio C1, no se observan aglomeraciones o impurezas; en la Figura 6b) se pueden apreciar con más detalle la forma de los cristalitos individuales. Las Figuras 6c) y 6d) muestran características similares para R1, es decir, homogeneidad y buena distribución, sin presentar fallas tales como fracturas, a pesar de los cambios térmicos a los que fueron sometidos durante el proceso de recubrimiento.

Las celdas de Grätzel se prepararon a partir de 2 tipos de electrodos, los vidrios usados fueron C1, R1 y vidrios comerciales FTO. El electrodo de dióxido de titanio se preparó con TiO₂ (tamaño de partícula de 25 nm, marca Degussa), Los vidrios se limpiaron con alcohol isopropílico y se recubrieron en su lado conductor por la técnica de Doctor Blade [9]; para definir el espesor del recubrimiento, se usó cinta adhesiva Scotch marca 3M. Después del recubrimiento, se dejaron secar los vidrios a temperatura ambiente, para después someterse a tratamiento térmico por 30 minutos en una mufla a 450 °C. El contraelectrodo se cubrió con grafito en su lado conductor por medio de un lápiz de grafito tipo 2B hasta obtener un recubrimiento uniforme. Se unieron los electrodos en su lado conductor por medio de clips y se agregó una solución yodada

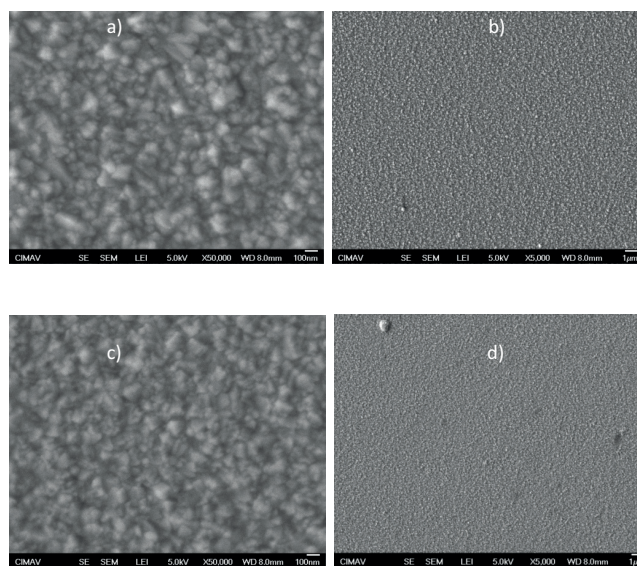


Figura 6. Micrografías obtenidas por SEM. para C1: a) 5,000 X, b) 50,000 X, y R1: c) 5,000 X, d) 50,000 X.

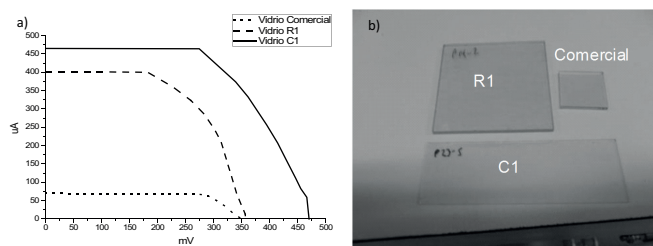


Figura 7. Comparación de los vidrios preparados y el vidrio comercial. a) Curvas de voltaje vs corriente de los diferentes tipos de recubrimiento, b) Fotografía de los vidrios

(0.83 g de yoduro de potasio y 0.13 g de yodo en 10 mL de etilenglicol) entre los vidrios como electrolito. Las pruebas fueron realizadas en la ciudad de Oaxaca (México, 17 °N) con radiación solar directa, mediante la metodología descrita anteriormente.

En la Figura 7 a) se muestra el valor de la corriente a diferentes voltajes, para ambos recubrimientos se hace la comparación con el recubrimiento comercial; la diferencia se debe a que el área de los recubrimientos obtenidos es de 18.75 y 25 cm² para **R1** y **C1** respectivamente y en el caso del vidrio comercial es de 4 cm². En la Figura 7 b) se presentan los recubrimientos obtenidos en este trabajo y se puede apreciar el tamaño de los vidrios **C1** y **R1** respecto al vidrio comercial.

A partir de la medición de la resistividad de superficie de los recubrimientos, se obtuvo el valor más bajo del vidrio comercial (15 Ω/□) en comparación con la resistividad de los vidrios obtenidos (80-150 Ω/□), pero no parece ser un factor determinante en las respuestas obtenidas.

Los parámetros que definen el rendimiento de la celda son la corriente de corto circuito (I_{SC}), voltaje de circuito abierto (V_{OC}), el punto de potencia máxima (P_{MAX}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (η), como lo reportan Hyunwoong Seo y colaboradores en estudios recientes [26]. A continuación se presentan los valores experimentales obtenidos comparados con el vidrio comercial:

Tabla 2. Resultados obtenidos de los recubrimientos utilizados.

| Tipo de vidrio | I_{SC} (μA) | V_{OC} (mV) | P_{MAX} (μW) | FF | η (%) |
|----------------|----------------------|---------------|-----------------------|------|------------|
| Comercial | 70 | 350 | 18.4 | 0.65 | 0.068 |
| C1 | 402 | 357 | 83.6 | 0.58 | 0.066 |
| R1 | 470 | 465 | 127.1 | 0.58 | 0.070 |

La Tabla 2 presenta los valores del factor de llenado, los cuales son aproximados al 60%, el valor de corriente (μA) de corto circuito de los vidrios obtenidos es 7 veces mayor al valor comercial, el voltaje de circuito abierto se observa una variación del 25% solamente, el valor de eficiencia promedio es de 0.068%. De acuerdo con estos resultados, los valores obtenidos coinciden con los reportados por L. L. Tobin [11] que utilizó vidrios de SnO₂ dopados con flúor como película conductora transparente y colorante de jamaica.

4. Conclusiones

Las películas delgadas de SnO₂ con un espesor menor a 1 μm se pueden obtener por la técnica de aspersión pirolítica intermitente sobre un sustrato de vidrio. La transparencia de los vidrios es del 80%, comparable con la transparencia de los vidrios comerciales de FTO en el espectro de luz visible, siendo este un material económico y obtenido con una infraestructura accesible a nivel laboratorio.

Los estudios reportados por Tanaka *et al* [8] manejan una temperatura de 600 °C. En el desarrollo experimental de este trabajo, se estableció una temperatura de 500 °C, debido a que un valor mayor incrementa la posibilidad de deformación u opacidad en los vidrios, mientras que una temperatura insuficiente conduce a una pirólisis incompleta. La conductividad de la película tiene relación directa con el número de recubrimientos aplicados. Los espesores promedio calculados para **C1** y **R1** fueron de 285 nm y de 372 nm, respectivamente.

Los espectros de XRD muestran la fase cristalina caserita del SnO₂, con orientación preferencial en (110) y (211), además un tamaño promedio de cristalito de 20 nm. Adicionalmente se confirmó mediante las imágenes obtenidas por SEM, la morfología homogénea que resultó de un depósito de SnO₂ uniforme y sin fracturas; estas características son similares a las obtenidas por técnicas de recubrimiento modernas que requieren equipos especializados y materiales costosos como Sputtering, Spin Coating y Ablación Laser [16-18, 27]. Los valores de resistividad ($9.28 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$) y de la densidad de portadores ($6.24 \times 10^{19} cm^{-3}$) son cercanos a los obtenidos por otros métodos [28]. Las celdas de Grätzel elaboradas con los vidrios **R1** y **C1** muestran una respuesta de 5 a 7 veces mayor en comparación con las elaboradas con el vidrio comercial.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada; a Wilber Antúnez, Enrique Torres y Pedro Piza del Laboratorio Nacional de Nanotecnología ubicado en el CIMAV, S. C, por su valiosa ayuda para obtener los resultados experimentales y al Dr. Gerko Oskam por su apoyo para la realización de este proyecto.

Referencias

- [1]. L. D. Khanh, N. T. Binh, L. T. T. Binh, N. N. Long, D. H. Chi, K. Higashimine, T. Mitani, Journal of the Korean Physical Society, **52**, 1689, (2008).
- [2]. M. A. Ponce, M. S. Castro, O. J. Moncada, M. D. Echeverría, C. M. Aldao, Materials Research, **6**, 515, (2003).
- [3]. M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, Superficies y vacío, **8**, 33, (1999).
- [4]. M. Chacón, I. Abrego, A. Watson, E. Ching, Revista CIATEC – UPF, **1**, 59, (2009).
- [5]. C. E. Ararat-Ibarguen, A. Montenegro, J. E. Rodríguez-Paez, J. Urresta, Quím. Nova, **30**, 1578, (2007).
- [6]. Ç. Kiliç, A. Zunger, Phys. Rev. Lett, **88**, 095501, (2002).

- [7]. N. Jebbari, N. Kamoun Turki and R. Bennaceur, International Renewable Energy Congress, 276, (2010).
- [8]. J. Tanaka, S. L. Suib, J. Chem. Educ., **61**, 1104, (1984).
- [9]. G. Smestad, M. Grätzel, J. Chem. Educ., **75**, 752, (1998).
- [10]. M. R. Narayan, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16**, 208, (2012).
- [11]. L. L. Tobin, T. O'Reilly, D. Zerulla, J. T. Sheridan, Journal for Light and Electron Optics, **122**, 1225, (2011).
- [12]. F. G. Mesa Rodríguez, C. A. Arredondo Orozco, AVANCES Investigación en Ingeniería, **13**, 15, (2010).
- [13]. W. J. Jeong, S. K. Kim, G. C. Park, Thin Solid Films, **506**, 180, (2006).
- [14]. G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, A. Vasiliev, Sensors and Actuators B: Chemical, **77**, 244, (2001).
- [15]. W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, Solar Energy Materials & Solar Cells **93**, 1448, (2009).
- [16]. K. Wongcharee, V. Meeyoo, S. Chavadej, Solar Energy Materials & Solar Cells **91**, 566, (2007).
- [17]. M. Quintana, T. Marinado, K. Nonomura, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **202**, 159, (2009).
- [18]. S. Ito, I.M. Dharmadasa, G.J. Tolan, J.S. Roberts, G. Hill, H. Miura, J.-H. Yum, P. Pechy, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, Solar Energy, **85**, 1220, (2011).
- [19]. D. Martínez Hernández, C. Córdoba, J. Mera, O. Paredes, Revista Colombiana de Física, **42**, 208, (2010).
- [20]. G. Gordillo, C. Calderón, F. Rojas, Revista Mexicana de Física, **49**, 329, (2003).
- [21]. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File No. JCPDS-72-1147 (ICSD data).
- [22]. V. A. Drits, J. Srodon, D. D. Eberl, Clays and Clay Minerals, **45**, 461, (1997).
- [23]. E. F. Kaelble (Ed.), Handbook of X-ray, McGraw-Hill, N.Y., (1967).
- [24]. J. Pérez-Alvarez, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, S. M. Fernández-Valverde, J. Jiménez-Becerril, Superficies y vacío, **20**, 26, (2007).
- [25]. S. Majumder, Materials Science-Poland, **27**, 123, (2009).
- [26]. H. Seo, M. K. Son, J. K. Kim, I. Shin, K. Prabakar, H. J. Kim, Solar Energy Materials & Solar Cells **95**, 340, (2011).
- [27]. T. Gui, L. Hao, J. Wang, L. Yuan, W. Jia, X. Dong, Chin. Opt. Lett., **8**, 134, (2010).
- [28]. J. P. Carmo, R. P. Rocha, A. F. Silva, L. M. Gonçalves, J. H. Correia, Proc. Materiais **2009**, 1, (2009).