

Universidad de la Habana

Instituto de Materiales y Reactivos

Estudio de capas nanoestructuradas
de TiO_2 para celdas
fotoelectroquímicas

TESIS PRESENTADA EN OPCIÓN AL
GRADO CIENTÍFICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS FÍSICAS

Autor: M.C. Inti Zumeta Dubé.
Tutora: Dra. Elena Vigil Santos.

Ciudad de la Habana, 2004

Índice.

Capítulo I. Introducción

I.1 Antecedentes.....	1
I.2 Objetivos y estructura del trabajo.....	6

Capítulo II. Fundamentos

II.1. Los procesos fotoinducidos y el transporte de carga en fotodios nanoestructurados.....	8
II.2 Fotodios con estructura de doble capa de TiO_2	9
II.3. Antecedentes y motivación en el empleo de la nueva técnica de MW-CBD para la obtención de capas bloqueadoras de TiO_2	11

Capítulo III. Descripción Experimental

III. 1. Obtención de capas nanoestructuradas de TiO_2	12
III.1.1. Obtención de capas nanoestructuradas de TiO_2 mediante las técnicas basadas en la aplicación al substrato de partículas nanométricas de TiO_2 en suspensión.....	12
III.1.2. Deposición de capas delgadas de TiO_2 por la técnica de MW-CBD.....	13
III. 1. 2. 1. MW-CBD usando solución precursora estacionaria.....	13
III. 1. 2. 2. Deposición de capas de TiO_2 por MW-CBD con flujo de la solución precursora.....	14
III.2. Técnicas de caracterización.....	15

Capítulo IV. Resultados y Discusión.

IV. 1. Modelo propuesto para la dependencia espectral de la fotocorriente en el estado estacionario.....	16
IV.1.1. Suposiciones.....	16
IV.1.2 Distribución espacial de portadores y densidad de fotocorriente.....	16
IV.2 Características de las capas obtenidas por las técnicas de MW-CBD.....	19
IV.2.1 Capas obtenidas por MW-CBD sin flujo del precursor.....	19

IV.2.2 Deposición de capas de TiO ₂ por MW-CBD con flujo de la solución precursora.....	19
IV.2.3. Análisis de la influencia de la resistividad del sustrato en la capa crecida.....	20
IV.2.4 Comportamiento como fotoelectrodo de las capas obtenidas por MW-CBD.....	21
IV.3 Características de las capas depositadas a partir de suspensiones de TiO ₂ con polvos comerciales.....	22
IV.3.1 Características de las capas obtenidas mediante la técnica de “dip coating”.....	22
IV.3.2 Características de las capas obtenidas mediante la técnica de “doctor blade”.....	22
IV.3.3 Comportamiento como fotoelectrodos de las capas porosas de TiO ₂ obtenidas con distintos polvos nanométricos.....	23
IV.3.3.1 Estudio de la fotocorriente y fotovoltaje.....	23
IV.3.3.2 Transiente de fotocorriente en capas gruesas y porosas de TiO ₂	24
IV.4 Estudio de la estructura de doble capa.....	25
IV.4.1 Estudio de los espectros de IPCE de las estructuras con doble capa de TiO ₂	25
IV.4.2 Interpretación de los resultados de IPCE a partir del modelo desarrollado para el cálculo de la fotocorriente en el estado estacionario.....	26
IV.4.3 Análisis de la característica I-V de las celdas con fotoelectrodos con estructura de dos capas de TiO ₂	27
Conclusiones Generales.....	28
Referencias.....	31
Referencias Relativas al Trabajo.....	38

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Es conocida la importancia creciente que tiene el empleo de las fuentes renovables de energía debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y a los daños medioambientales que produce el ritmo actual del consumo de estos. La conversión directa de la radiación solar se destaca por ser esta fuente la más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable. La energía fotovoltaica, o sea, la transformación directa en energía eléctrica a través del uso de las celdas solares, reviste gran importancia futura y resulta muy atractiva. Por todo lo anterior, las celdas solares, elemento clave en los sistemas fotovoltaicos, son intensamente investigadas [1-6].

Las celdas solares de silicio se encuentran entre las más difundidas en la actualidad, constituyendo cerca del 82% del mercado fotovoltaico [7, 8]. Estas comenzaron a desarrollarse en 1954 con una eficiencia inicial de un 6% [9]. Con este tipo de celdas, a escala de laboratorio, se ha alcanzado una eficiencia record para este material de un 24.7% utilizando silicio monocristalino [9]. Las celdas en base a capas delgadas también han mostrado buenas potencialidades. Por ejemplo, las basadas en multiuniones de compuestos III-V han logrado alcanzar eficiencias superiores al 30% [3]; las celdas confeccionadas en base a cobre, indio y selenio (CIS o CIGS cuando es añadido galio) y sus aleaciones, han alcanzado una eficiencia de 18.8% [9], mientras que las basadas en la unión CdTe/CdS han alcanzado eficiencias superiores a un 16% [10, 11 y referencias allí]. Estos resultados se han logrado a escala de laboratorio. Por otra parte, los paneles solares comerciales en base a celdas de silicio presentan ya cerca de un 15% de eficiencia [12], mientras que los basados en celdas de CdTe/CdS alcanzan eficiencias de 8-9% [12, 13]. El resto de los materiales para celdas solares aquí mencionados (usados fundamentalmente a escala de laboratorio) son en general muy costosos y no se encuentran ampliamente difundidos a escala comercial para aplicaciones terrestres [7], aunque se ha reportado el diseño de paneles en base a celdas de multiuniones (producciones de pequeña escala) con eficiencias de 10.4% [7].

Las celdas solares convencionales requieren, para su mejor funcionamiento, materiales de gran pureza y cristalinidad, ya que esto facilita el transporte de los portadores disminuyendo las pérdidas debidas a recombinaciones de estos en impurezas o defectos estructurales. La obtención de materiales con estas características es un procedimiento costoso por las tecnologías sofisticadas y altas temperaturas que es necesario emplear. Sin embargo, la producción de energía eléctrica a partir de la luz solar requiere el desarrollo de celdas solares eficientes de menor costo que el logrado en la actualidad, pues la explotación de los combustibles fósiles aún es económicamente más rentable. Según el Departamento de Energía de los Estados Unidos, en este país, en el 2002,

los ciudadanos pagaron entre 6 y 7 centavos de dólar por kilowatt-hora, en tanto que la misma unidad generada por paneles solares cuesta de 20 a 30 centavos [14, 15 y referencias allí].

Las celdas solares fotoelectroquímicas constituyen otra variante en la conversión fotovoltaica. Estas celdas basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito. La interfaz electrolito-semiconductor es muy fácil de formar (basta con ponerlos en contacto) lo que constituye una ventaja frente a otras uniones sólidas y supone un abaratamiento de los costos en el diseño de celdas solares. De hecho, la primera celda solar, reportada por Becquerel en 1839, fue fotoelectroquímica [16]. Los estudios relacionados con este tipo de celda tomaron un gran auge en la pasada década del 70, ya que representaba una alternativa ante una crisis energética mundial. Utilizando celdas fotoelectroquímicas se lograron alcanzar eficiencias de 15-17% en la conversión fotovoltaica [17, 18]. Sin embargo, la aplicación a gran escala de esta interfaz como alternativa energética no fue posible, ya que los semiconductores idóneos para el aprovechamiento de la energía solar suelen degradarse con relativa rapidez en contacto con electrolitos. En electrolitos no acuosos resultan algo más estables, pero disminuye sensiblemente la eficiencia de las celdas [19, 20]. Los óxidos semiconductores resultan ser mucho más resistentes a la corrosión [19] pero, por presentar una banda prohibida (“gap”) relativamente ancha, solo aprovechan una parte muy pequeña del espectro solar.

En el año 1991, el profesor M. Grätzel y colaboradores provocaron una revolución en la utilización de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en electricidad [21]. Utilizaron un electrodo poroso de TiO_2 nanocrystalino que recubrieron con una monocapa de un compuesto orgánico con rutenio que actúa como sensibilizador. Esta monocapa, a diferencia del TiO_2 , es capaz de absorber un rango amplio del espectro solar y a partir del estado excitado transferir electrones hacia el TiO_2 . El electrolito utilizado contiene el par redox Γ/Γ^{3-} en un solvente orgánico. Han logrado eficiencia de conversión mayor que 10%, a un costo muy inferior al de otros dispositivos fotovoltaicos de similar eficiencia [22]. En estas celdas, a diferencia de las celdas sólidas, es de vital importancia para su buen funcionamiento que la estructura del fotoelectrodo de TiO_2 sea porosa y formada por partículas con dimensiones lineales del orden de los nanómetros interconectadas entre sí. Pues, aunque esta estructura puede dificultar el transporte de los portadores, permite que una mayor área sea sensibilizada y por tanto una mayor absorción de la luz visible por parte de la monocapa de colorante. Se permite solo el espesor de una monocapa para garantizar la inyección del electrón excitado en el colorante al TiO_2 al cual se encuentra unido; radiación absorbida por moléculas enlazadas con otras moléculas del colorante, se perdería. Estos resultados han despertado gran interés en la comunidad científica y en la industria de materiales fotovoltaicos. Ya existen relojes comerciales que se abastecen de energía solar por medio de una celda de Grätzel [23]. Estas celdas, teniendo en cuenta su buen funcionamiento en niveles de radiación relativamente bajos, también han sido aplicadas en ventanas y vitrales en combinación y

sustituyendo a elementos arquitectónicos [15, 23] (ver figura I.1), donde constituyen la fuente de abastecimiento energético de baños y anuncios electrónicos en estanterías de mercados.



Figura I.1. Aplicación de las celdas de Grätzel insertadas a la arquitectura del entorno. Tomada de [15].

El TiO_2 , dada su gran estabilidad, ha sido el semiconductor más ampliamente utilizado en el diseño de celdas tipo Grätzel. Este es un material ampliamente estudiado en la actualidad, con variadas y múltiples aplicaciones [1, 2, 24-32]. Por ejemplo, el TiO_2 nanocristalino ha mostrado buenos resultados en la fotocatalisis de reacciones químicas para la descontaminación del aire y de aguas residuales [33-36]. En estas aplicaciones el TiO_2 ha sido empleado tanto en forma de polvo como depositado en forma de capa sobre algún determinado sustrato. El TiO_2 soportado (en forma de capa) es especialmente útil en las aplicaciones de fotocatalisis de gases contaminantes ambientales o fotoelectrocatalisis. El TiO_2 depositado en forma de capa, también ha sido utilizado en el diseño de celdas fotoelectroquímicas para la fotólisis del agua, o sea, obtención de hidrógeno de la descomposición del agua utilizando solo radiación luminosa [37-39]. Es conocido que el hidrógeno obtenido del agua utilizando la energía solar será el portador energético ideal en el futuro. Su combustión con el aire produce de nuevo agua, por lo que es un portador energético renovable que despierta gran interés [38-40].

El TiO_2 , además, se utiliza como pigmento blanco en pinturas, en la fabricación de papel e inclusive en pastas dentales y otros productos cosméticos debido a su no toxicidad. Esta característica también lo hace una sustancia muy inocua, desde el punto de vista ambiental. Una de las propiedades más ventajosas del TiO_2 es la gran resistencia que presenta a la corrosión o descomposición en presencia de reacciones electroquímicas. Los factores mencionados han hecho de este material el semiconductor por excelencia para el desarrollo de celdas fotoelectroquímicas tipo Grätzel, también llamadas celdas solares sensibilizadas (DSSC). El TiO_2 nanocristalino resulta además un material muy barato y fácil de adquirir. La tecnología necesaria para preparar electrodos de TiO_2 , en general, es muy accesible. En particular, la producción de capas nanoestructuradas de TiO_2 , que se ha aplicado con gran éxito en la construcción de dispositivos

fotovoltaicos, puede llevarse a cabo por métodos muy simples en comparación con otros reportados en la literatura, como son: “Laser Ablation” (Ablación Láser) [41], “Metal Organic Chemical Vapor Deposition” (Deposición de Vapor Químico Metal-Orgánico) [42], y “Reactive Cathodic Vacuum Arc Deposition” (Deposición Catódica Reactiva por Arco en Vacío) [43]. Las que se emplean en el diseño de los fotoelectrodos nanocristalinos de las celdas tipo Grätzel se basan en la aplicación al sustrato de una suspensión coloidal de TiO_2 comercial en polvo por “spray” (rocío), “screen printing” (serigrafía), “dip coating” (recubrimiento por inmersión), “paint on” o “doctor blade” (forma de depositar la suspensión descrita en el epígrafe III.1.2) [24, 25]. En estos casos las capas son sometidas a un proceso de sinterización posterior a menos de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

La estructura porosa de los fotoelectrodos de las celdas tipo Grätzel, así como el tamaño de las partículas que los forman, hacen muy interesante el comportamiento de esta interfaz electrolito-semiconductor. Dada la complejidad morfológica de estos sistemas, los mecanismos que rigen el comportamiento y la naturaleza del efecto fotovoltaico, la separación de cargas, el transporte de los electrones, sus diferentes mecanismos de recombinación, y por tanto, el principio de funcionamiento de la celda, no están del todo claros ni establecidos en la literatura y son motivo de intensa investigación y discusiones científicas de gran actualidad [1, 2, 24-32]. Algunos autores han planteado que debido a las características de estos sistemas, los mecanismos de transporte y separación de cargas no están determinados por la presencia de un campo eléctrico interno, sino fundamentalmente debido a factores cinéticos [2, 44, 45], aunque existen otros autores que no apoyan estos criterios [46]. La comprensión de los fenómenos que ocurren en estos sistemas se hace necesaria para lograr mejoras de rendimiento sin aumentar significativamente los costos. Por otro lado, la interfaz formada por un electrolito y un semiconductor nanoestructurado y poroso sin sensibilizar ha sido relativamente poco estudiada. Sin embargo, esta pudiera ser una vía más simple y adecuada para el estudio de algunos fenómenos que también tienen lugar en sistemas sensibilizados; además de tener sus aplicaciones propias. En trabajos anteriores, hemos presentado las potencialidades del sistema sin sensibilizar en el diseño de sensores de radiación ultravioleta [47], lo que también hace atractivo su estudio. Todo lo anterior, unido a que los aspectos teóricos básicos de estos tipos de interfaces electrolito-semiconductor se encuentran en fase de desarrollo y discusión en la literatura, hacen recomendable su estudio.

Uno de los problemas principales que han mostrado las celdas sensibilizadas ha sido su estabilidad en el tiempo. Esto se ha debido fundamentalmente a que los materiales que son usados para el sellado de estas celdas, suelen ser corroídos por el electrolito, unido a que dichos electrolitos en su mayoría son volátiles, lo que se agrava con el calentamiento propio del sistema durante el trabajo [48, 49]. Debido a estas dificultades, los dispositivos comerciales tienen una vida útil de unos 5 años como promedio [48, 49].

Otro de los problemas que puede presentar este tipo de celdas es que el electrolito, al penetrar en el

interior del fotoelectrodo a través de las porosidades de este, puede llegar a contactar el sustrato conductor que soporta la capa de TiO_2 . Por esta vía, pueden producirse fugas de corriente con la consecuente disminución de la eficiencia de estos prometedoros sistemas. Una de las vías empleadas para la prevención de este fenómeno y al mismo tiempo mejorar el propio contacto entre el TiO_2 y el sustrato conductor, ha sido introducir una capa fina y compacta de TiO_2 entre el sustrato conductor y la capa más gruesa y porosa que soporta al sensibilizador [21, 22]. Esto se ilustra en la figura I.2.

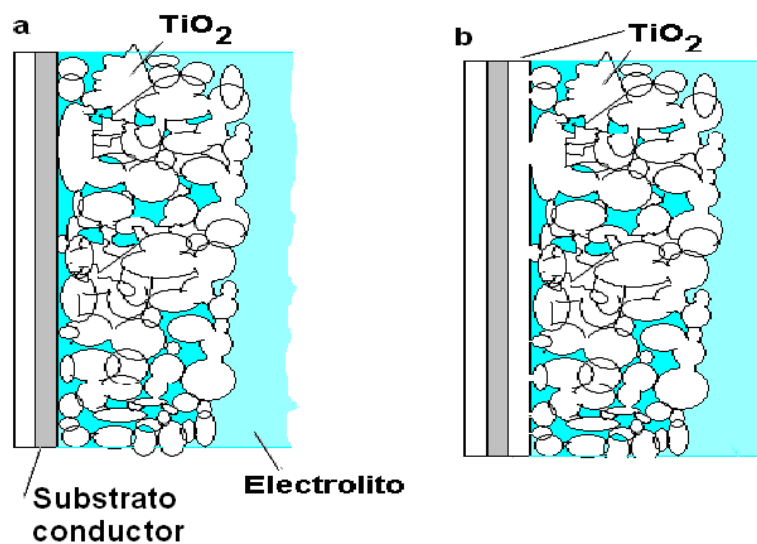


Figura I.2. Esquema de los fotoelectrodos de TiO_2 comparados. (a) el electrolito hace contacto con el sustrato conductor a través de la porosidad de la capa. (b) capa compacta de TiO_2 evita el contacto directo del electrolito con el sustrato conductor.

Algunos autores, para la obtención de este tipo de capa de mayor compacidad, han empleado métodos de relativa sencillez, pues es de vital importancia que al buscar aumento en la eficiencia de estos sistemas sean empleadas técnicas poco costosas y eficaces. Estos métodos, de manera general, consisten en impregnar al sustrato conductor de una solución precursora y luego de dejar secar esta en el aire, sobre ella es depositada la capa más gruesa y porosa [21, 22, 50-53]. Durante el tratamiento térmico para el sinterizado de la capa más gruesa y porosa, se formará la capa más fina y compacta a partir del precursor [21, 22]. Otro método que se ha empleado para la obtención de capas finas y compactas de TiO_2 ha sido el denominado “spray pyrolysis” (rocío pirolítico) [54]. Hay que destacar que estos autores aluden indistintamente el empleo de la capa más compacta, o bien para evitar el contacto del electrolito con el sustrato [21, 22, 50], o para mejorar el contacto del TiO_2 con el sustrato conductor [51, 53], o simplemente no describen el por qué de uso [52, 54]. Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se realiza un estudio dirigido a la demostración o comprobación de estos efectos. De hecho en la literatura existen muy pocos trabajos en esa dirección [44] y las evidencias experimentales mostradas no son del todo concluyentes. Esta situación hace atractivo el estudio de los fotoelectrodos de doble capa. No obstante, existen autores que han considerado innecesarias a este tipo de capas [44].

1.2 Objetivos y estructura del trabajo.

El trabajo persigue como objetivo general el estudio de fotoelectrodos de TiO_2 nanoestructurado para celdas fotoelectroquímicas. Para la obtención de estos se desarrollan técnicas de deposición muy simples y por ende poco costosas, como son convenientes para la fabricación de celdas solares.

Para cumplimentar el objetivo general se abordarán los siguientes objetivos específicos:

- Proposición de un modelo para la obtención de la distribución espacial de los portadores fotogenerados en un fotoelectrodo poroso de TiO_2 , la fotocorriente y la dependencia espectral de la eficiencia de conversión de los fotones en electrones (IPCE, incident photon to current conversion efficiency).
- Desarrollo de la técnica novedosa “Deposición por Baño Químico Activado por Microonda” (MW-CBD) y estudio de la misma a partir de las características y comportamiento de las películas de TiO_2 obtenidas
- Obtención y estudio de capas porosas de TiO_2 con vistas a su utilización como fotoelectrodos.
- Estudio comparativo del comportamiento de la interfaz semiconductor-electrolito en estructuras de simple y doble capa de TiO_2 .

Para llevar a cabo nuestros objetivos fue necesaria la puesta a punto de instalaciones apropiadas para la deposición de capas de TiO_2 , así como para la caracterización de sus interfaces con electrolitos líquidos. Además, se hacía necesario realizar una recopilación de los fundamentos teóricos y aspectos relacionados con esta temática, relativamente joven en general, y en particular en nuestros laboratorios, para a partir de su estudio, obtener y analizar nuevos resultados.

La presentación del trabajo realizado para dar respuesta a estos objetivos se expone ordenada de la siguiente forma:

En el capítulo II se recopilan los antecedentes que fundamentan la necesidad y utilidad del trabajo que se expone. Se presentan las cuestiones fundamentales relacionadas con la interfaz formada por un electrolito y un semiconductor nanoestructurado. Se discuten características de las partículas con dimensiones nanométricas y los procesos fotoinducidos que tienen lugar en los electrodos semiconductores nanocristalinos. Se presenta la problemática respecto a los fotoelectrodos de doble capa de TiO_2 , así como la polémica existente en la literatura referente a estos temas. Se describen algunos modelos de la literatura encaminados a explicar el comportamiento y fenomenología de esta interfaz.

En el capítulo III se describen todos los procedimientos experimentales seguidos y los

desarrollados. Primero se presenta la obtención de las capas de TiO_2 , por las técnicas de “dip coating”, “doctor blade” (ambas de gran simplicidad y bajo costo) y “Deposición por Baño Químico Activado por Microondas”. La técnica de MW-CBD para la obtención de capas delgadas se desarrolla y estudia por primera vez, lo que se hace depositando TiO_2 . Esta técnica también es muy poco costosa y fácil de implementar, lo cual está en concordancia con las tendencias actuales de búsqueda de métodos con tales características para celdas solares. A continuación en este capítulo aparecen los métodos experimentales de caracterización utilizados con las capas; conjuntamente con las consideraciones que se tuvieron en cuenta para su puesta a punto, siempre que procede. Por último, se describe el diseño y montaje de la celda fotoelectroquímica empleada así como las instalaciones utilizadas en las caracterizaciones fotoeléctricas de esta.

En el capítulo IV se presentan y discuten los resultados subdivididos en cuatro partes. Primero, a partir del análisis de trabajos previos en la literatura, se presenta un modelo para determinar la distribución espacial de los portadores fotogenerados en el fotoelectrodo y el comportamiento espectral de la fotocorriente en el estado estacionario. Se discuten y comparan los resultados del modelo con los trabajos que han presentado otros autores en la temática. Segundo, se presentan las características morfológicas y estructurales de las distintas capas de TiO_2 obtenidas por MW-CBD atendiendo a los distintos parámetros en las dos variantes estudiadas de esta técnica, así como la influencia de éstos en algunas características ópticas y espesor de las capas. Se estudia el comportamiento como fotoelectrodos de estas capas a través de los espectros de IPCE y dependencias corriente-voltaje (I-V). Se discute la influencia de las características de las capas, dependientes de los distintos parámetros de deposición empleados, en su comportamiento fotovoltaico. Tercero, se presentan características de las capas obtenidas por las técnicas de “dip coating” y “doctor blade”. Para estas capas usadas como fotoelectrodos, se determinan los valores de corriente de cortocircuito y voltaje de circuito abierto con el objetivo de analizar la influencia del polvo nanométrico utilizado para hacer la capa. Además, se analiza la dependencia de la fotocorriente con el tiempo al ser iluminadas y se discute lo observado en base a las características de las capas. Y cuarto, se presenta el estudio de fotoelectrodos con estructura de doble capa de TiO_2 , y se comparan con fotoelectrodos de simple capa.

Posteriormente se dan las referencias correspondientes a los trabajos científicos utilizados en el presente trabajo.

Al final se relacionan las referencias correspondientes a publicaciones científicas, eventos y reconocimientos de algunos resultados de este trabajo.

CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS

II.1 Los procesos fotoinducidos y el transporte de carga en fotoelectrodos nanoestructurados.

El estudio de los procesos de separación de cargas en fotoelectrodos nanocristalinos y porosos sólo ha comenzado recientemente, a raíz del descubrimiento de Michael Grätzel y colaboradores en 1991, y aún quedan importantes cuestiones por resolver. Para explicar la generación de fotocorriente en este tipo de sistemas, en [55] se propuso el siguiente modelo cualitativo, en el que se basan muchos de los modelos que lo han sucedido.

El electrolito penetra a través de los poros de la capa y establece contacto directo con cada partícula nanocristalina. Cuando se hace incidir una radiación luminosa, la absorción de un fotón, que puede ocurrir en cualquier partícula individual, generará un par electrón hueco. Si el proceso de transferencia al electrolito de una de las cargas (huecos para el TiO_2) ocurre con tiempos característicos menores que el tiempo de recombinación, la acumulación de las otras cargas (electrones para el TiO_2) en las nanopartículas genera un gradiente de concentración en ellas. Debido a este gradiente habrá un transporte neto de electrones (caso del TiO_2) a través de las partículas nanométricas interconectadas en la capa, hacia el contacto trasero con el substrato conductor (ver figura II.1). Este proceso, es responsable de la generación de la fotocorriente en los electrodos semiconductores nanoestructurados. Los procesos fotoinducidos que tienen lugar en este tipo de electrodos no dependen de la existencia de un campo eléctrico interno (debido al reducido tamaño de la partículas que forman la capa), sino fundamentalmente de factores cinéticos [56].

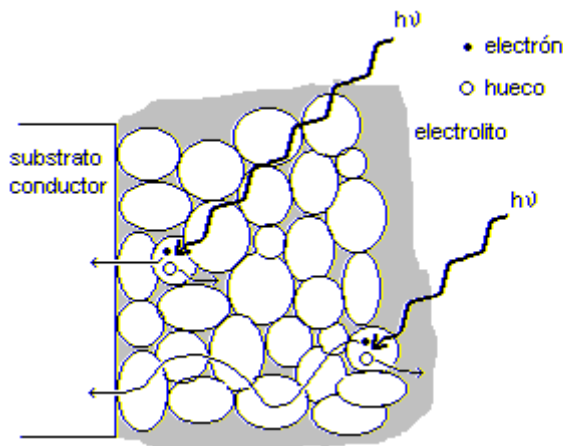


Figura II.1. Representación de los procesos de generación y separación de las cargas en un electrodo semiconductor nanocristalino. Nótese que el hueco siempre puede alcanzar el electrolito con un recorrido corto sin importar donde fue generado, en cambio el recorrido que tiene que atravesar el electrón será mayor cuanto más lejos del substrato colector sea generado

La situación descrita ha estimulado el desarrollo de modelos basados en el proceso difusivo del electrón a través de la capa en su camino al contacto posterior [16, 57, 58, 59, 60]. Siguiendo un modelo difusivo, en [60] se reporta la dependencia (II.1) para la fotocorriente:

$$J_{ph} = \frac{q \Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2]} \left[\left(\frac{\sinh \left[\frac{d}{L_e} \right] + L_e \alpha(\lambda) e^{-d\alpha(\lambda)}}{\cosh \left[\frac{d}{L_e} \right]} \right) - L_e \alpha(\lambda) \right] \quad (\text{II.1})$$

En su desarrollo, emplean una aproximación que considera que los electrones que llegan al contacto posterior son extraídos con una muy alta eficiencia, de manera que en ese punto la concentración de electrones siempre será igual a la del equilibrio. Esta situación no considera la interacción de los portadores con la interfaz existente en el contacto posterior, la rapidez con que pueden ser extraídos (considerándola infinita) y las posibles recombinaciones o reflexiones que pueden tener lugar allí. Esto afecta de distribución de portadores en la capa. Existen autores como Jan Augustynski y colaboradores [61], detractores de los modelos basados en el predominio del transporte difusivo de los portadores sobre la componente de arrastre provocada por la presencia de un campo macroscópico significativo en la capa. Este, entre otros autores [61, réplicas en 62], ha hecho señalamientos críticos a los trabajos en los que se plantea que los mecanismos de transporte de los electrones, en los fotoelectrodos con tal estructura, son dominados por la difusión a través del TiO_2 y su recombinación con especies en el electrolito [58, 62, 63]. Entre sus argumentos, Jan Augustynski y colaboradores [61] exponen que para el caso en que la capa es iluminada a través del sustrato, el perfil de la concentración de electrones fotogenerados a través de la capa, sería tal que iría disminuyendo con la profundidad a partir de un valor máximo en el contacto posterior. El gradiente de concentración así generado, según [61], entraría en contradicción con los modelos basados en la difusión para describir el transporte de carga en estos sistemas. En la actualidad no hay una total claridad ni consenso en la temática y se discute con gran intensidad los diferentes puntos de vistas e interpretaciones sobre los posibles mecanismos que rigen el transporte de los portadores en sistemas de este tipo, estableciéndose por este motivo verdaderas controversias científicas [61, 62].

II.2 Fotoelectrodos con estructura de doble capa de TiO_2 .

Como hemos dicho, la porosidad en los fotoelectrodos de las celdas sensibilizadas es de vital importancia. Por otro lado, como se comentó, en los fotoelectrodos porosos el electrolito penetra llegando hasta el sustrato conductor, pudiéndose producir por esta vía pérdidas en la eficiencia de estos sistemas, provocadas por el paso al electrolito de los electrones que alcancen dicho contacto. Por esta razón algunos autores, para la prevención de este fenómeno, han utilizado fotoelectrodos con una estructura de doble capa de TiO_2 , como se mostró en el Capítulo I. En esta estructura una capa fina y compacta de TiO_2 se interpone

entre el substrato conductor y la capa más gruesa y porosa que soporta al sensibilizador [21, 22, 50-54, 58, 64]. Esta capa fina y compacta es conocida como capa bloqueadora, por su efecto de bloquear el paso de los electrones al electrolito.

Por otra parte, el contacto directo de la capa más gruesa y porosa con el substrato conductor, no siempre es el más idóneo; por lo que algunos autores plantean que la capa bloqueadora, además, puede mejorar dicho contacto [51, 53].

En la literatura existen autores [44] que han planteado que el efecto de la capa bloqueadora evitando el paso de electrones del substrato conductor al electrolito es muy pequeño, considerando innecesaria a la misma. Estos autores basan su planteamiento en los experimentos realizados por Pichot y Gregg [65] basados en medidas de voltaje de circuito abierto en diferentes sistemas (sin doble capa) en los que encontraron que celdas idénticas, excepto por el substrato conductor de los fotoelectrodos, muestran valores de fotovoltaje similares a los que se encuentran usando al FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) como substrato. Además, los autores en [44] basan sus planteamientos en la relativamente baja electroactividad en el intercambio de cargas entre el FTO y el par redox I^-/I_3^- reportada en [66].

En [50] se estudian las características I-V de celdas con fotoelectrodos de TiO_2 similares entre sí, pero con diferentes tipos de substrato conductor. En concordancia con Pichot y Gregg [65] encontraron que los voltajes de circuito abierto de las diferentes celdas eran prácticamente los mismos. Sin embargo, las curvas si muestran diferencias significativas en cuanto a los valores de corriente de cortocircuito y factor de llenado [50]. Este resultado lo explican aludiendo la formación de barreras de potencial en la unión del TiO_2 con los diferentes substratos. Según [50], en condiciones de circuito abierto los electrones no tienen que vencer la barrera de potencial presente en el contacto, por lo que en esa situación no influirá prácticamente; fuera de la condición de circuito abierto esta barrera dificultará el paso de los electrones a través del contacto, por lo que se pueden observar diferencias en las características I-V de las diferentes celdas. Esto indica la importancia del contacto del TiO_2 con el substrato conductor adicionalmente al buen cubrimiento de este para evitar que contacte al electrolito.

Por otro lado, recientemente Cameron y Peter [67] encontraron que la presencia de la capa bloqueadora cumple mucho mejor su función (evitar el paso de los electrones del substrato conductor al electrolito) en condiciones de cortocircuito que en condiciones de circuito abierto. Esto se lo atribuyen a la formación de una zona de carga espacial (empobrecimiento) en la interfaz de la capa bloqueadora y el electrolito, que evita (o dificulta) el paso de los electrones al electrolito. Se ha planteado, además, que la eficacia de la capa bloqueadora dependerá de las características estructurales, dopaje y espesor de esta [67]. Los experimentos en [67] no fueron realizados con fotoelectrodos con la estructura de doble capa

de TiO_2 , sino que fueron empleados fotoelectrodos en base a capas finas y compactas (como las bloqueadoras en sistemas de doble capa). Hasta donde conocemos, en la literatura no existen trabajos donde se realice un estudio comparativo de fotoelectrodos con estructura de simple y doble capa.

No obstante a los avances que se han dado en cuanto al estudio de las capas bloqueadoras, la utilidad o no de la presencia de este tipo de capa sigue siendo en la actualidad tema de intensa discusión, existiendo autores a favor y otros no [21, 22, 44, 50-54, 58, 64]. Esto hace atractivo el estudio de estos sistemas.

II.3 Antecedentes y motivación en el empleo de la nueva técnica de MW-CBD para la obtención de capas bloqueadoras de TiO_2 .

Como se comentó, los métodos que con más frecuencia han sido utilizados para la obtención de capas bloqueadoras han sido los basados en impregnar al substrato conductor de una solución precursora antes de ser depositada la capa más gruesa y porosa [21, 22, 50-53] y el denominado “spray pyrolysis” [54, 64]. Estos son métodos de relativo bajo costo. No obstante, en los trabajos en los que se han empleado estos métodos [21, 22, 50-54, 64] no se estudian las características estructurales y morfológicas de las capas bloqueadoras y la influencia que pudieran tener estas características en su funcionamiento. Como es de esperar y ha sido planteado por otros autores [64], la efectividad de este tipo de capas depende de las características fisicoquímicas de estas, que a su vez están fuertemente influidas por el proceso de obtención. Esto, unido a la poca variedad en la literatura de los métodos de obtención de capas bloqueadoras, ha motivado al presente trabajo en la exploración de una nueva técnica para la obtención de este tipo de capas. Dadas las potencialidades que brinda la técnica de MW-CBD en la deposición de capas de TiO_2 , su bajo costo y gran sencillez, en este trabajo se emplea por primera vez este novedoso método para la obtención de capas bloqueadoras.

Hasta donde conocemos, previo al reporte de E. Vigil y colaboradores [68], la radiación de microonda no había sido empleada en la deposición de capas delgadas, en particular de TiO_2 . Las características de las capas obtenidas por esta técnica, dependientes de los parámetros de deposición, la hacen atractiva para su estudio y obtención de capas bloqueadoras para intentar mejorar el funcionamiento de las prometedoras DSSC. A partir de estos resultados preliminares [68, 69], en este trabajo se estudia con mayor profundidad la técnica de MW-CBD y sus potencialidades. Dado el estado actual del estudio de los fotoelectrodos de doble capa, resulta recomendable abordarlo, aún más, unido a las posibilidades de la técnica de MW-CBD.

CAPÍTULO III: DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

III.1 Obtención de capas nanoestructuradas de TiO₂.

Todas las capas nanoestructuradas de TiO₂, obtenidas en este trabajo, fueron depositadas empleando como sustratos vidrios con capas de óxidos conductores transparentes (TCO) de ITO (In₂O₃:Sn) y FTO (Sn₂O:F). Las diferentes resistividades de los vidrios conductores y los nombres designados para identificar a los diferentes tipos de sustratos aparecen reflejados en la tabla III.1.

Tabla III.1. Diferentes tipos de vidrios conductores empleados como sustratos en la deposición de capas de TiO₂.

Nombre	Óxido conductor transparente	Resistividad (Ω/cuadro)
ITO-10a	ITO	10
ITO-10b	ITO	10
ITO-15	ITO	15
ITO-70	ITO	70
FTO	FTO	10

El nombre del sustrato está encabezado con un indicativo del material que constituye el óxido conductor que cubre una de las caras del vidrio, le sigue el valor de su resistividad expresada en Ω/cuadro. Los vidrios conductores ITO-10a e ITO-10b, aunque son del mismo material y tienen igual resistividad, son de distinta procedencia (o fabricante), presentan una coloración similar, pero tienen una tonalidad diferente.

III.1.1 Obtención de capas nanoestructuradas de TiO₂ mediante las técnicas basadas en la aplicación al sustrato de partículas nanométricas de TiO₂ en suspensión.

Estas han sido las técnicas más ampliamente difundidas para la deposición de capas nanoestructuradas de TiO₂ para fotoelectrodos de celdas solares sensibilizadas [27, 53, 70-72] debido a los resultados obtenidos, su fácil obtención y el costo relativamente bajo de las mismas. En nuestro caso, la aplicación de la suspensión de partículas a los sustratos se realizó por las técnicas de “doctor blade” (o “paint on”) y “dip coating”. La primera consiste en aplicar la suspensión al sustrato en cuestión en forma de pintura, la cual es esparcida con una especie de rodillo o paleta, de ahí el nombre de la técnica. La segunda en sumergir verticalmente el sustrato en la suspensión de TiO₂ y luego es extraído lentamente. Después se deja secar en el aire a temperatura ambiente, por espacio de 2 minutos. El proceso se repite para aumentar el espesor. Finalmente las capas se someten a un tratamiento térmico en aire a 400 °C

Para la preparación de la suspensión coloidal se usaron polvos nanométricos de TiO₂ cuyos nombres comerciales son:

- 1) P25 Titanium dioxide, Degussa AG, Germany (que será llamado Degussa).
- 2) Hombikat UV-100 titanium dioxide, Schotlelen Chemia, Alemania (que será llamado Hombikat).

En la tabla III.2 aparecen algunas de las principales características de estos polvos.

Tabla III.2. Algunas características de los TiO₂ en polvo utilizados.

TiO ₂ en polvo	Tamaño del cristal ^a (nm)	Tamaño de las partículas primarias ^b (nm)	Tamaño de poros de las partículas (nm)	Estructura cristalina anatasa/rutilo (%)	Superficie específica (m ² /Kg)	Tamaño de agregado de partículas (nm)
Degussa	21 [73]	30-90 [75]	No presenta	80/20 [73]	54 [73]	100-200
P-25	30 [74]	15-25 [73]	[73], [76]	70/30 [74]	47.5 [74] 50 [76]	
Hombikat UV-100	4 [74]	80-100 [75]	<4 [76]	100/0 [74]	378 [74] 320 [76]	500-700

III.1.2 Deposición de capas delgadas de TiO₂ por la técnica de MW-CBD.

La técnica de MW-CBD, cuyo estudio detallado se compila por primera vez en la presente tesis, es similar a la técnica de deposición por baño químico (CBD) pero se utiliza la irradiación con microondas para activar la nucleación.

Las soluciones precursoras utilizadas en este trabajo para la deposición de capas delgadas de TiO₂ mediante esta técnica fueron:

- Mezcla de iguales volúmenes (40 ml) de soluciones acuosas de (NH₄)₂TiF₆ 3.4*10⁻² M y H₃BO₃ 6.8*10⁻² M. Que será llamada solución F.
- Solución acuosa y homogénea de 25 mM H₂SO₄ y 5 mM TiOSO₄. Que será llamada solución S.

El calentamiento produce la hidrólisis de los productos con Ti y provoca la formación de TiO₂. El medio ácido en ambos casos favorece la hidrólisis.

III.1.2.1 MW-CBD usando solución precursora estacionaria.

Para el calentamiento del sistema precursor-substrato en la técnica de MW-CBD se utilizó la radiación de microondas generadas en un horno de laboratorio (Maxidigest MX 350 Prolabo) que garantiza un campo homogéneo en un determinado volumen (~ 100 ml en un cilindro de 5 cm de diámetro). Este será referido en lo adelante como horno de cavidad cilíndrica. La

frecuencia de operación de este horno es de 2.45 GHz. La solución precursora permanece “estática” dentro de la cavidad irradiada del horno. Una vez listo, el sustrato limpio es sumergido en la solución precursora para ser introducido en la cavidad del horno donde se irradia. Para algunos tiempos de irradiación elegidos (≥ 30 min), el TiO_2 nucleó en el seno de la solución, dándole a esta una apariencia blanquecina. Una vez extraídos los sustratos de la cavidad del horno, se enjuagaban con agua destilada en un baño de ultrasonido durante 3 min. En otra variante de esta técnica de MW-CBD con la solución precursora estacionaria, se utilizó un horno de microondas LG modelo MS-71M con una cavidad de $30 \times 30 \times 20$ cm³. Este será referido en lo adelante como horno de gran cavidad. Este horno de microondas de gran cavidad resulta unas 100 veces más barato que el de cavidad cilíndrica. Los tiempos de irradiación de los sustratos empleados en esta técnica fueron escogidos de forma que no se observase a simple vista nucleación de TiO_2 en el seno de la solución precursora; estos oscilaron entre 10 y 50 segundos. Para aumentar el espesor de las capas, estas fueron sometidas a varios procesos de deposición idénticos. Después de cada proceso, se sustituyó la solución precursora y el sustrato se sometió a ultrasonido durante 3 minutos en la solución precursora fresca, utilizada para la repetición del proceso.

III.1.2.2 Deposición de capas de TiO_2 por MW-CBD con flujo de la solución precursora.

En esta técnica, en la que se usa el horno de cavidad cilíndrica, se hace fluir al precursor con el objetivo de evitar los núcleos de TiO_2 que precipitan en su seno, producto de la irradiación prolongada, y que estos se adhieran a la capa de TiO_2 que se deposita sobre el sustrato conductor. La solución precursora fluye de forma cíclica y luego de salir del horno de microondas es enfriada evitando la nucleación del TiO_2 en el seno de la solución, cuya temperatura siempre se mantuvo inferior a 50°C . Esta técnica se esquematiza en la figura III.1.

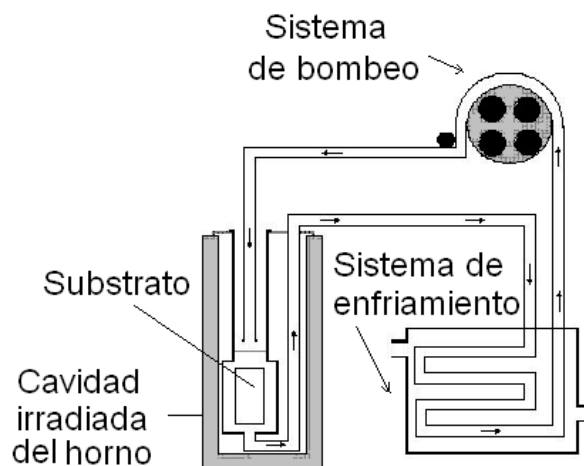


Figura III.1. Esquema de la variante de la técnica MW-CBD con flujo de la solución precursora.

Con este sistema se logran mayores tiempos de irradiación sin formación de precipitados que con la solución estática, por lo que esta variante brinda mayor comodidad al ser un proceso continuo. Por otra parte, el precursor es mejor aprovechado al reciclarse

III.2 Técnicas de caracterización

Para el análisis estructural de las capas depositadas se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Hitachi S-570, 10–30 KV.

Los espectros de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Rigaku Rotaflex Ru-200 B. En todos los casos se usó la línea K_{α} ($\lambda = 0.154056$ nm) del Cu.

Se comprobó la estequiometría de las muestras utilizando la retrodispersión de Rutherford (RBS) de iones ^4He (α) de 2.0 MeV.

Las mediciones de AFM se realizaron utilizando un microscopio de fuerza atómica multi-modo de la “Digital Instruments”.

Para la medición del espesor de las capas fueron utilizadas varias técnicas de acuerdo a su disponibilidad y a las características de las capas. En general se utilizó un escalón entre el sustrato sin depósito y la capa. Se utilizó la técnica de Linnik implementada en el microscopio MIS-11, específico para este fin. Para las películas obtenidas por MW-CBD se utilizó la perfilometría (“Tenkor Instrument”) y el microscopio interferométrico. La observación con la técnica de SEM se utilizó con ambos tipos de capas. Estudios comparativos de los espesores también fueron realizados utilizando los espectros de transmitancia de las capas.

Transmitancia y absorción espectral. Sistema desarrollado en nuestro laboratorio en base a lámparas que cubren el espectro electromagnético de 200 a 1000 nm, modulador de luz, monocromador MAP-12 ЛОМО (en base redes de difracción) fotodetector, y amplificador de detección sincrónica o “lock-in” (SR510 “Lock-in Amplifier”, de Stanford Research Systems), el cual se acopla a una computadora personal.

Fotocorriente y fotovoltaje espectrales. Sistema desarrollado en nuestro laboratorio en base a lámparas (como el caso anterior), Monocromador MAP-12 ЛОМО, cámara oscura metálica cerrada que contiene a la celda fotoelectroquímica, fotodiodo calibrado para el rango espectral de 200 a 700 nm y electrómetro KEITHLEY 2001.

Característica I-V. Sistema convencional, se conectan en serie resistencia variable, amperímetro y celda fotoelectroquímica, que a la vez se conecta en paralelo con el voltímetro.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Modelo propuesto para la dependencia espectral de la fotocorriente en el estado estacionario.

IV.1.1 Suposiciones.

Para el desarrollo de nuestro modelo nos apoyaremos en las siguientes consideraciones:

Se supone un fotoelectrodo poroso formado por un arreglo tridimensional de partículas semiconductoras nanométricas interconectadas eléctricamente, con niveles de dopaje relativamente bajos ($\sim N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ o menor). Se desprecia el campo eléctrico interno en las mismas y el transporte de los electrones ocurre por difusión, coincidiendo en estos aspectos con [57, 60, 77, 78].

El electrolito podrá penetrar en todo el interior del electrodo y la concentración de las especies redox será suficientemente alta como para que no se afecte durante la iluminación del sistema producto del intercambio de cargas con el semiconductor.

La longitud de difusión de los electrones será constante a través de toda la capa. Esto significa que los huecos fotogenerados son extraídos del semiconductor con una muy alta eficiencia y al mismo tiempo, las especies redox permanecerán homogéneamente distribuidas en el electrolito. O sea, que se garantiza la separación efectiva del par.

IV.1.2 Distribución espacial de portadores y densidad de fotocorriente.

Con las consideraciones anteriores, la ecuación de continuidad en el estado estacionario, para los electrones que difunden hacia el contacto con el substrato conductor, puede ser escrita de la siguiente forma:

$$D_e \frac{d^2 n(x)}{d x^2} - \frac{(n(x) - n_0)}{\tau} + \Phi(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

Donde D_e es el coeficiente de difusión de los electrones, τ su tiempo de vida medio, Φ la intensidad de la radiación incidente, α el coeficiente de absorción en la longitud de onda λ , n la concentración de electrones y n_0 su valor en el equilibrio. La posición $x=0$ corresponde a la interfaz con el contacto con el TCO (iluminación trasera). En este punto deberá cumplirse que:

$$D_e \left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=0} = s * (n(0) - n_0) \quad (\text{IV.2})$$

donde s es la velocidad de recombinación en esta interfaz. La expresión (IV.2) también es conocida como la condición de frontera de Schottky y representa la rapidez con que son

extraídos los electrones del contacto posterior. Esta condición de contorno difiere de la usada en [60, 78], donde al analizar la situación de cortocircuito ideal desprecian el efecto de esta interfaz del óxido semiconductor poroso con la capa conductora de óxido transparente. La expresión (IV.2) hace los cálculos un poco más engorrosos, pero permite encontrar perfiles de $n(x)$ fuera de la situación de cortocircuito ideal.

Los electrones que arriben al otro extremo de la capa de espesor d serán reflejados, por lo que será considerado que:

$$\left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=d} = 0 \quad (\text{IV.3})$$

Esta condición es comúnmente empleada en la literatura [60, 78]. La solución de la ecuación (IV.1) tiene la forma:

$$n(x) = C_1 e^{-x/L_e} + C_2 e^{x/L_e} + \frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e^2}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2] D_e} e^{-\alpha x} + n_0 \quad (\text{IV.4})$$

donde C_1 y C_2 son constantes que pueden determinarse con ayuda de las condiciones de frontera (IV.2) y (IV.3)

$$C_1 = \left[\frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e^2}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2] D_e} \right] \left[\frac{(1 - \frac{sL_e}{D_e}) \alpha(\lambda) L_e e^{-\alpha(\lambda)d} - (\alpha(\lambda) L_e + \frac{sL_e}{D_e}) e^{d/L_e}}{2 \frac{sL_e}{D_e} \cosh \left[\frac{d}{L_e} \right] + 2 \operatorname{senh} \left[\frac{d}{L_e} \right]} \right] \quad (\text{IV.5})$$

$$C_2 = \left[\frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e^2}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2] D_e} \right] \left[\frac{(1 + \frac{sL_e}{D_e}) \alpha(\lambda) L_e e^{-\alpha(\lambda)d} - (\alpha(\lambda) L_e + \frac{sL_e}{D_e}) e^{-d/L_e}}{2 \frac{sL_e}{D_e} \cosh \left[\frac{d}{L_e} \right] + 2 \operatorname{senh} \left[\frac{d}{L_e} \right]} \right] \quad (\text{IV.6})$$

Para valores muy altos de velocidad de recombinación en la interfaz con el sustrato ($s \rightarrow \infty$) esta ecuación coincide con la que se obtiene bajo las condiciones usadas en [60, 78].

Para la fotocorriente se obtiene:

$$J_e = \left[\frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2]} \right] \left[\frac{\frac{sL_e}{D_e} \alpha(\lambda) L_e e^{-\alpha(\lambda)d} + (\alpha(\lambda) L_e + \frac{sL_e}{D_e}) \operatorname{senh} \left[\frac{d}{L_e} \right]}{\frac{sL_e}{D_e} \cosh \left[\frac{d}{L_e} \right] + \operatorname{senh} \left[\frac{d}{L_e} \right]} - \alpha(\lambda) L_e \right] \quad (\text{IV.7})$$

que se reduce a lo reportado en [60, 78] (II.1) cuando $s \rightarrow \infty$.

A partir del análisis numérico y gráfico de las expresiones halladas (IV.4 y IV.7), relativo a la influencia de d , s , y L_e en la distribución de portadores y fotocorriente estacionaria generada, se comprueba que existe un valor de espesor óptimo a partir del cual la fotocorriente no aumenta más, pues para este, se invierte el sentido del gradiente de concentración de los portadores generados. Con el aumento de L_e aumenta la IPCE, aunque para L_e superiores a d la

IPCE se incrementa en menor medida que cuando L_e es inferior a d . El análisis de la efectividad en la extracción de portadores del contacto TiO_2/TCO , caracterizada por el parámetro s , arroja que en la medida en que aumenta s , aumentan los valores de IPCE y el espesor efectivo de la capa; demostrándose la importancia de este contacto. Esto se ilustra en la figura IV.1.

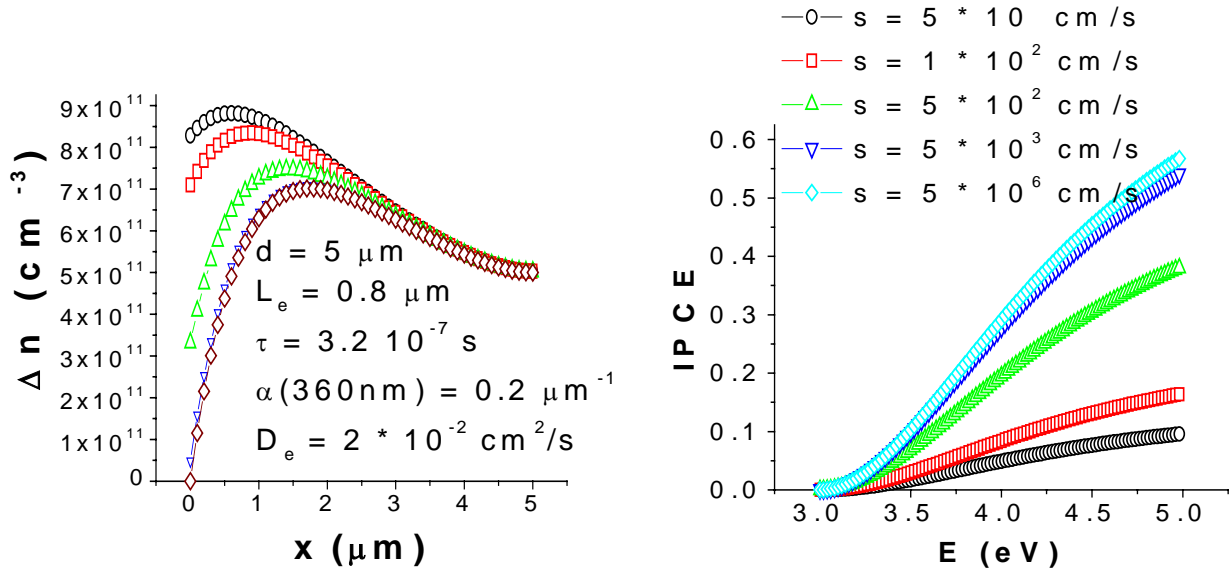


Figura IV.1. Perfiles de Δn y dependencia espectral de IPCE para varias s , según modelo desarrollado.

Como se puede apreciar en la figura IV.1b y se puede interpretar de la ecuación (IV.7), para un valor de s constante, en la medida que aumentan los valores de energía (E), los valores de IPCE también aumentan tendiendo a un valor constante. En la práctica esto no ocurre así, pues para valores suficientemente grandes de E , la IPCE siempre disminuirá hasta anularse. Este efecto podría deberse a que al aumentar los niveles de absorción (y de portadores fotogenerados) en las proximidades del contacto con el TCO se haga menos eficiente la extracción de portadores en este (por un aumento en las recombinaciones) lo que hace que $s \rightarrow 0$ y en consecuencia $\text{IPCE} \rightarrow 0$. De manera que se haga importante la dependencia de s con la concentración de portadores en la posición $x=0$, o lo que es lo mismo, con la energía de los fotones.

Hasta donde conocemos, la explicación de la caída en los espectros de IPCE para las altas energías, en este tipo de sistemas, no ha sido tratada en la literatura.

IV.2 Características de las capas obtenidas por las técnicas de MW-CBD.

IV.2.1 Capas obtenidas por MW-CBD sin flujo del precursor.

Las capas de TiO_2 , obtenidas sobre ITO-10b, presentan muy buena adherencia a los sustratos (resisten el baño de ultrasonido), son transparentes y presentan alguna coloración (debido a la interferencia de la luz en ellas) que varía según el espesor de estas. Esta coloración, observada por reflexión, se asocia con el espesor (medido por perfilometría) de dichas capas. Se observó que el espesor de las capas aumenta con la potencia de la radiación y el tiempo de exposición a la misma, aunque para tiempos prolongados (120 min) pueden ocurrir desprendimiento de la capa debido a la acción erosionante de los núcleos que se forman y crecen en el seno de la solución. Las capas presentan una buena compacidad y los tamaños de partículas son del orden de 10-100 nm. El análisis de los difractogramas usando rayos X reveló que las capas muestran una buena cristalinidad (fase anatasa) a pesar del tamaño reducido de las partículas que la forman. La alta cristalinidad sin necesidad de un proceso de sinterizado constituye una ventaja con relación a otros métodos de deposición [68, 79] y respecto al uso del precursor S.

IV.2.2 Deposición de capas de TiO_2 por MW-CBD con flujo de la solución precursora.

Se utilizó tanto el precursor S como el F y se observó que la velocidad de deposición era mayor cuando se empleaba la solución tipo S que cuando se empleaba la F. Además, se encontró que la velocidad de deposición sobre el sustrato de FTO es menor que cuando se emplea la capa de ITO.

Los resultados del estudio mediante las técnicas de difracción de rayos X evidenciaron que sobre los sustratos de FTO se obtienen depósitos más texturizados que sobre ITO. Para depósito sobre FTO, la dirección $[004]$ de la capa sigue a la $[200]$ del sustrato. Usando el precursor S se obtienen capas amorfas.

El estudio mediante SEM muestra que la morfología de los sustratos influye en la morfología de los depósitos sobre estos (ver figura V.2). En esta figura se aprecia que la morfología de las capas obtenidas con la solución tipo F se corresponde con su mayor cristalinidad respecto a las obtenidas con la solución S. La capa de FTO presenta mayores granos que la capa de ITO, lo cual se refleja en los depósitos sobre estos sustratos. Comparando las capas depositadas en diferente tipo de sustrato y empleando la solución precursora tipo F (figuras IV.2 b y e), se aprecia que el depósito sobre FTO presenta mayores tamaños de partículas y/o agregados que el depósito sobre ITO. Esto también se observa para las capas que resultan de la solución S para los dos tipos de sustratos. Se demuestra la influencia de la morfología del sustrato de partida en la morfología de la capa resultante.

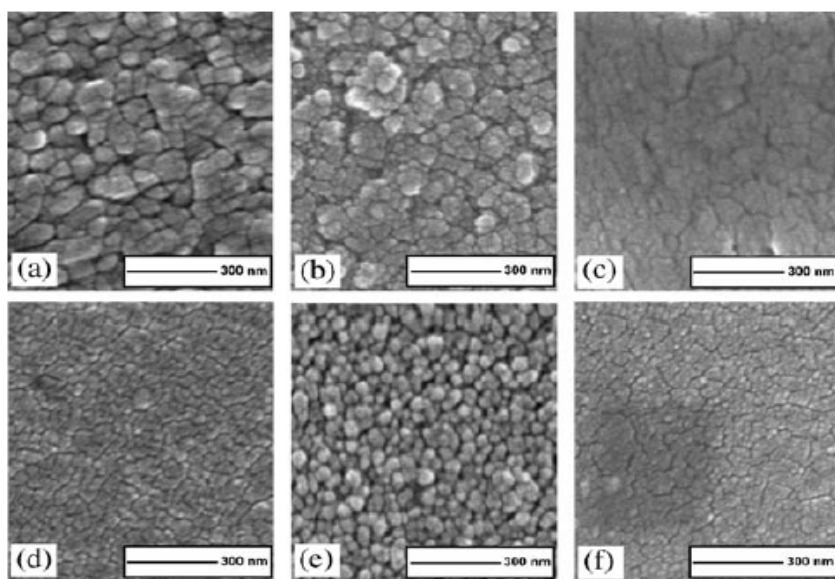


Figura IV.2. Imágenes de SEM para la superficie de: (a) sustrato de FTO, (b) capa obtenida usando solución F sobre FTO, (c) capa obtenida usando solución S sobre FTO, (d) sustrato de ITO, (e) capa obtenida usando solución F sobre ITO, (f) capa obtenida usando solución S sobre ITO. La escala es de 300 nm

IV.2.3 Análisis de la influencia de la resistividad del sustrato en la capa crecida.

Se analizaron capas crecidas sobre sustratos de igual tipo, pero diferente resistividad. Se utilizó la instalación con el horno de microondas de gran cavidad y el precursor S. Se emplearon sustratos conductores de ITO con diferentes resistividades: ITO-10a, ITO-15 e ITO-70. Sobre ITO-70 no se obtuvo depósito apreciable y mediante el análisis de los espectros de transmitancia de capas depositada en igualdad de condiciones sobre ITO-10a e ITO-15 se encontró que se obtiene un mayor depósito para ITO-10a. Este resultado indica que una menor resistividad del sustrato favorece la deposición de la capa de TiO_2 . Esto se explica por la mayor concentración de electrones libres en el sustrato conductor de menor resistividad. En MW-CBD, al tomar los electrones energía del campo electromagnético deben ser dispersados por los defectos presentes (fonones y defectos estructurales) y ceder esa energía a red. Esto equivale a un calentamiento selectivo de la capa conductora del sustrato que favorece la nucleación del TiO_2 . Las capas con menor resistividad (mayor concentración de electrones libres) absorben más energía electromagnética y se calientan más.

A partir de los datos de transmitancia se obtuvieron los datos que se muestran en la tabla IV.1. El que se obtengan depósitos de mayor espesor cuando se coloca el sustrato en posición vertical en el interior de la cavidad del horno se explica considerando la polarización de las microondas y que existe una interacción de su campo eléctrico con los electrones libres del óxido conductor.

Se comprobó que, en la medida en que aumenta la intensidad de la interacción de la radiación con el sustrato conductor y aumenta el espesor de las capas, el valor de E_g disminuye acercándose al valor reportado para la fase cristalina anatasa (3.2 eV).

No obstante al carácter amorfo de las capas obtenidas usando S, una alta estequiometría, de dos átomos oxígenos por cada átomo de titanio, fue hallada en las capas de este trabajo

mediante la técnica de RBS. Por AFM se encontró que la rugosidad de la capa aumenta con la potencia de la radiación empleada en la deposición.

muestra	nd (nm)	Eg (ev)
V5-140/ITO10	609	3.6
H10-140/ITO10	576	3.7
V5-140/ITO15	356	3.5
H10-140/ITO15	-	3.8
V10-140/ITO15	367	3.5
V10-350/ITO15	479	3.4
V10-630/ITO15	553	3.3

Tabla IV.1. Eg de capas amorfas obtenidas usando S, nd es el espesor óptico del sistema TiO₂/ITO. Muestra: comienza con H o V si fue depositada con el substrato en posición horizontal o vertical, respectivamente, en el interior del la cavidad del horno. Para evitar la nucleación en el seno de la solución, se utilizaron tiempos cortos y se repitió el proceso varias veces. A la letra inicial del nombre de la muestra le sigue el número de procesos idénticos a los que fue sometida; después la potencia de la radiación utilizada en W y finalmente el tipo de substrato y su resistividad en Ω/cuadro.

IV.2.4 Comportamiento como fotoelectrodo de las capas obtenidas por MW-CBD.

Mediante el estudio de los espectros IPCE se encontró que las capas obtenidas mediante la técnica de MW-CBD usando los precursores F y S, depositadas sobre substratos conductores en base a ITO y FTO presentan respuesta en la zona ultravioleta del espectro electromagnético. Las celdas con fotoelectrodos hechos con la solución F presentan valores de IPCE superiores a los mostrados por las celdas con fotoelectrodos depositados usando S. Las celdas con fotoelectrodos tipo F-FTO-FL (solución F, substrato FTO y flujo del precursor) presentan además, mayores valores de Voc que las que usan fotoelectrodos del tipo S-FTO-FL (solución S); lo que se atribuye las diferencias entre las heterouniones TiO₂-TCO. También contribuye que las primeras son cristalinas y las segundas son amorfas. Se encontró que los fotoelectrodos F-FTO-FL dan mayores valores de Voc que los F-ITO-FL, lo que puede estar dado por el buen acople entre las redes del TiO₂ y el FTO en las direcciones en que están orientados preferencialmente según el análisis por difracción por rayos X. La I-V de varias muestras, que ilustran los resultados, se presenta en la figura IV.3. Se iluminó con luz blanca de 300 a 430 nm, la luz es enfocada en un área de 3X4 mm² y tiene una intensidad de 0.3 W/cm².

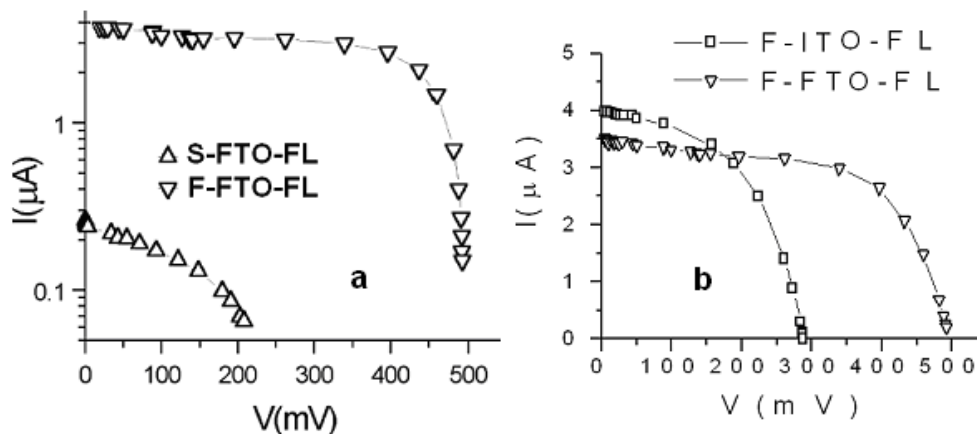


Figura IV.3. I-V de las muestras a) S-FTO-FL y F-FTO-FL y b) F-ITO-FL y F-ITO-FL.

IV.3 Características de las capas depositadas a partir de suspensiones de TiO₂ con polvos comerciales.

IV.3.1 Características de las obtenidas mediante la técnica de “dip coating”.

Las capas de TiO₂ obtenidas mediante la técnica “dip coating” fueron depositadas sobre sustratos conductores ITO-15 y empleando dos tipos de suspensiones hechas a partir de los tipos de TiO₂ en polvo Degussa y Hombikat, cuyas características aparecen en la tabla III.2. Las suspensiones obtenidas para este procedimiento precipitan parcialmente cuando se deja reposar por un tiempo prolongado (superior a 48 horas) en el caso del Degussa y muy rápidamente en el caso de Hombikat (menor que 5 minutos). Los agregados de partículas del Hombikat son mayores que para el Degussa (ver tabla III.2), lo que explica la mayor estabilidad de la suspensión de partículas del último. La poca estabilidad de la suspensión del polvo Hombikat dificultó el proceso de deposición de las capas debido a la lentitud que se requiere en los procesos inmersión y extracción de los sustratos.

Debido a las características de las suspensiones, se obtuvo una menor homogeneidad y espesor de capas hechas con el polvo Hombikat en relación con las que se obtienen a partir del TiO₂ Degussa. Las capas obtenidas con ambos tipos de polvo en polvo tienen una apariencia blanquecina debido a la reflexión difusa de la luz en ellas. El espesor de las obtenidas con Hombikat su resultó ser inferior a la micra y para las obtenidas con Degussa está alrededor de las 2 μm. Las capas obtenidas a partir del polvo Degussa presentan buena adherencia a los sustratos (aunque no resisten el baño de ultrasonidos como en el caso de las obtenidas por MW-CBD).

IV.3.2 Características de las capas obtenidas mediante la técnica de “doctor blade”.

Como se comentó con anterioridad, estas capas fueron depositadas sobre vidrios conductores de ITO de 10 Ω/cuadro, FTO 10 Ω/cuadro, así como sobre capas de TiO₂ obtenidas por la técnica de MW-CBD. La suspensión empleada en la deposición de las capas fue confeccionada a partir del TiO₂ en polvo Degussa. En todos los casos, las capas presentaron buena adherencia a los sustratos (en menor medida que las de MW-CBD, como se comentó), apreciándose a simple vista homogeneidad en los recubrimientos.

Algunas de las capas obtenidas, fueron estudiadas con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura IV.4 se presentan las imágenes de la superficie y sección transversal de una de estas capas, en las que se puede apreciar un buen cubrimiento de los sustratos por la capa, el carácter nanoestructurado de la misma y un espesor próximo alas 10 μm.

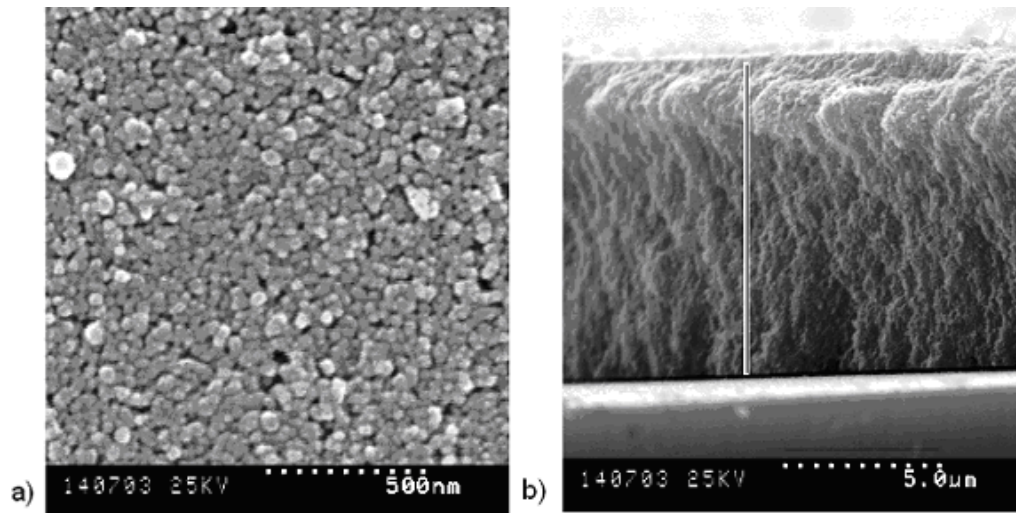


Figura IV.4. Imágenes de SEM para la superficie (a) y sección transversal de de una capa de TiO_2 obtenida por la técnica de “doctor blade”. La franja vertical en (b) representa 10 μm de longitud.

IV.3.3 Comportamiento como fotoelectrodos de las capas porosas de TiO_2 obtenidas con distintos polvos nanométricos.

IV.3.3.1 Estudio de la fotocorriente y fotovoltaje.

Se estudió la fotocorriente y fotovoltaje correspondientes a capas obtenidas mediante la técnica de “dip coating” a partir de TiO_2 en polvo Degussa y Hombikat. Estos dos parámetros fueron medidos para las capas de TiO_2 hechas con los diferentes polvos nanométricos (ver sus características en tabla III.2) con el objetivo de comparar su comportamiento como fotoelectrodos en igualdad de condiciones de iluminación.

Irradiando con la luz blanca proveniente de una lámpara de xenón de 100 W enfocada por un sistema de lentes en un área de 0.04 cm^2 sobre el fotoelectrodo produciendo una intensidad de 4 W/cm^2 , se midió la fotocorriente de cortocircuito (I_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de la celda. Los valores medios de estos parámetros, para más de veinte muestras de cada tipo, se presentan en la figura IV.5.

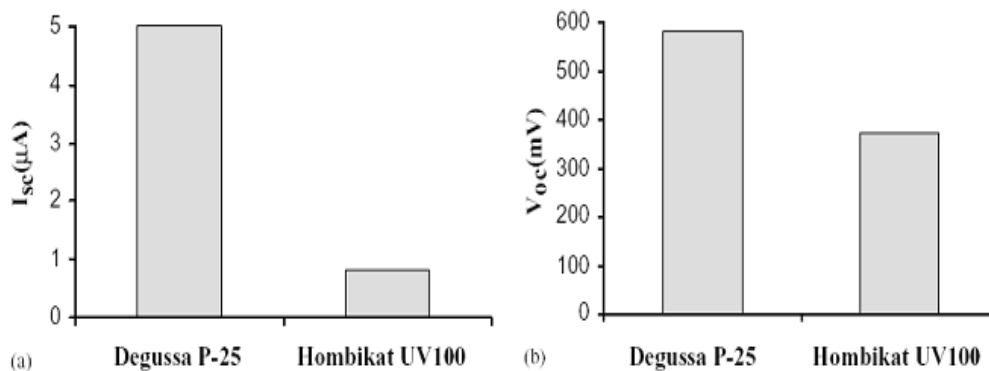


Figura IV.5. Valores medios de I_{sc} y V_{oc} para celdas confeccionadas con distintos tipos se fotoelectrodos.

En la literatura se ha reportado que las partículas del polvo Degussa absorben más la radiación que las de Hombikat [80]. Para cada longitud de onda, el coeficiente de absorción del TiO₂ Degussa es cerca de dos veces el del Hombikat. Esto provoca que los fotoelectrodos de Degussa sean capaces de generar un mayor número de pares electrón-hueco, para una intensidad de la radiación dada, en relación con los de Hombikat. Además, las diferentes estructuras y morfología de los polvos de TiO₂ de partida pudieran generar diferentes densidades de trampas (o centros de recombinación) en ambos tipos de fotoelectrodos, viéndose favorecidos los fotoelectrodos hechos con el Degussa.

IV.3.3.2 Transiente de fotocorriente en capas gruesas y porosas de TiO₂

Con el objetivo de comparar los transientes de las diferentes celdas se utilizó una relación exponencial del tipo $I_{sc} = I_0 (1 - e^{-t/\tau})$; siendo I_0 la corriente en el estado estacionario y τ el tiempo de respuesta que es inversamente proporcional a la constante de captura de las trampas, la concentración de electrones y a la concentración de trampas ocupadas [16]. Se observó que para tiempos suficientemente grandes ($> 1s$) deja de cumplirse la relación y en la medida que disminuye la intensidad de la radiación mejor se ajusta la expresión a los datos experimentales. Se encontró una dependencia lineal entre la intensidad de la radiación incidente y la fotocorriente generada en celdas con fotoelectrodos de Degussa, lo que es atractivo para el empleo de estos sistemas como sensores de radiación ultravioleta.

Se encontró que para valores similares de la intensidad de la radiación incidente las celdas con fotoelectrodos de Degussa tienen un menor tiempo de respuesta que el mostrado usando Hombikat (ver tabla IV.2), lo que se ha atribuido a una mayor densidad de trampas en el último.

Tabla IV.2. Promedio de los tiempos de respuesta para las distintas condiciones y fotoelectrodos.

TiO ₂ en polvo	λ (nm)	P (μ W)	τ (s)	$\Delta\tau$ (s)
Degussa	350 ± 12	10	0.5	0.2
Degussa	350 ± 12	5	1.3	0.4
Degussa	350 ± 12	1	5	2
Hombikat	330 ± 12	5	4	2

Se encontró además que el tiempo de respuesta de las celdas disminuye con el aumento de la intensidad de la radiación incidente, lo que concuerda con lo observado por otros autores [16], y se explica sobre la base de un aumento de la probabilidad de ocupación de las trampas al aumentar la generación de portadores.

IV.4 Estudio de la estructura de doble capa.

IV.4.1 Estudio de los espectros de IPCE de las estructuras con doble capa de TiO_2 .

A continuación se presentan los resultados del estudio como fotoelectrodo de la doble capa de TiO_2 formada por una más gruesa y porosa depositada por la técnica de “doctor blade” sobre otra más fina y compacta que a su vez fue depositada sobre un sustrato conductor (por la técnica de MW-CBD) y se comparan con los que se obtienen para fotoelectrodos de capa simple gruesa y porosa. Se prepararon fotoelectrodos de simple capa tipo Degussa/ITO (sobre ITO-10b) y Degussa/FTO, así como, de doble capa Degussa/F/FTO y Degussa/F/ITO, donde la F denota el tipo de precursor empleado en la deposición por la técnica de MW-CBD (solución estacionaria y horno de microondas de cavidad cilíndrica). Se utilizó la misma potencia y tiempos de exposición a la radiación (90 W, 20 min) para ambos tipos de TCO en la obtención de las capas bloqueadoras. En la figura IV.6 se comparan sus IPCE.

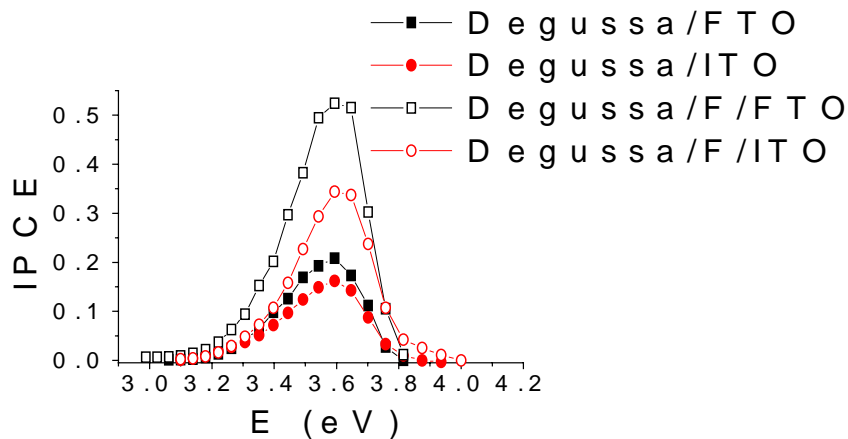


Figura IV.6. Espectros de IPCE de celdas con fotoelectrodos tipo: Degussa/ITO, Degussa/FTO, Degussa/F/FTO y Degussa/F/ITO.

Se puede observar que las celdas con fotoelectrodos del tipo Degussa/FTO presentan valores mayores que los obtenidos por las celdas con fotoelectrodos Degussa/ITO. Estas diferencias pudieran estar debidas a la naturaleza del contacto del TiO_2 con los sustratos, que conllevara a una menor cantidad de pérdidas en el contacto Degussa/FTO. También se puede apreciar que las celdas con fotoelectrodos de doble capa presentan mayores valores de IPCE que las celdas con fotoelectrodos con estructura de simple capa (Degussa/ITO o Degussa/FTO). Esto podría deberse a un mejor cubrimiento del sustrato por parte de las capas crecidas por MW-CBD que limite el área del sustrato expuesta al electrolito y/o un mejor contacto de la capa obtenida por MW-CBD con el TCO respecto al contacto de la capa gruesa y porosa.

La mejoría en la IPCE de las celdas con estructura de doble capa se pudo comprobar, además, para capas bloqueadoras obtenidas usando el precursor S. Se observó que al aumentar la

potencia de obtención de este tipo de capa, aumenta la IPCE de las celdas con fotoelectrodos de este tipo de doble capa. Esto pudiera deberse, además del mejor cubrimiento del sustrato y mejor contacto con este por parte de las capas bloqueadoras obtenidas usando mayor potencia, a una mejor absorción de la capa bloqueadora en tal caso (mayor potencia) por presentar un menor valor de E_g .

IV.4.2 Interpretación de los resultados de IPCE a partir del modelo desarrollado para el cálculo de la fotocorriente en el estado estacionario.

Para analizar la influencia del contacto de la capa de TiO_2 con el sustrato, que se ve reflejada en los valores que toma s , se hicieron ajustes del modelo desarrollado en IV.1 a los espectros experimentales. Analicemos la expresión (IV.7) para la IPCE, podemos notar que si $d \gg 1/\alpha$ y además $d \gg L_e$ (condiciones que se verifican en nuestro caso), entonces la IPCE para valores de energía de los fotones próximos al borde de absorción del material: $IPCE \approx [sL_e^2/(sL_e+D_e)]\alpha$. Teniendo en cuenta la relación del coeficiente de absorción con la energía de los fotones, para materiales de “gap” indirecto podríamos escribir que:

$$(IPCE * E)^{1/2} \sim [sL_e^2/(sL_e+D_e)] * (E-E_g) \quad (IV.8)$$

Como se ve, un aumento en la pendiente de la recta podría ser interpretado como un aumento en la velocidad con que son extraídos los electrones del contacto posterior debidos a una mejoría del contacto con el TCO y/o un mejor cubrimiento del mismo (L_e y D_e deben ser comunes a todos los fotoelectrodos). En la figura IV.7a se muestran los ajustes realizados a los espectros de IPCE de las celdas con fotoelectrodos tipo Degussa/ITO, Degussa/FTO, Degussa/F/FTO y Degussa/F/ITO, a partir de la expresión (IV.8); mientras que en la en la figura IV.7b se presentan los correspondientes a las celdas con fotoelectrodos tipo Degussa/ITO, Degussa/S140/ITO y Degussa/S630/ITO, el número que sucede a la S es la potencia en W utilizada en la deposición.

En ambas secciones de la figura IV.7 se puede apreciar que, en todos los casos, se encuentra un comportamiento aproximadamente lineal en las regiones indicadas en las curvas. También se observa que los valores de E_g hallados a partir del intercepto de las rectas con el eje de las energías está en el rango de 3.0 a 3.2 eV. Esto se explica porque el TiO_2 Degussa presenta en su composición una mezcla de las fases rutilo (~30%; $E_g=3.0$ eV) y anatasa (~70%; $E_g=3.2$ eV). También se puede notar que en la misma medida en que los fotoelectrodos presentaron mayores valores de IPCE, aumentaron los valores de la pendiente en los ajustes de la figura IV.7, lo que según la ecuación (IV.8) se interpreta como un aumento en la velocidad de

extracción de los portadores en el contacto posterior (aumento de s) debido a la mejora de los contactos con los substratos.

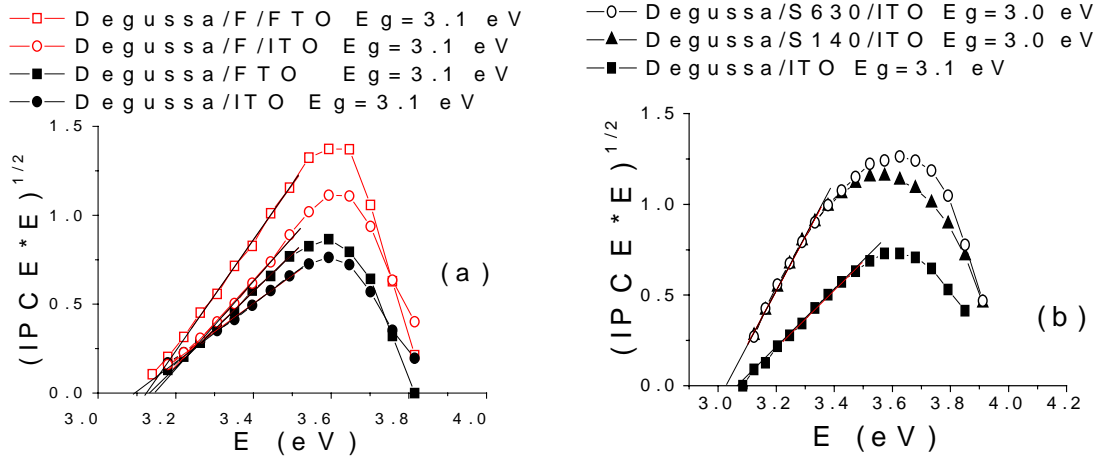


Figura IV.7. Ajuste a la expresión (IV.15) de los espectros de IPCE de celdas con fotoelectrodos tipo: (a) Degussa/ITO, Degussa/FTO, Degussa/F/FTO y Degussa/F/ITO y (b) Degussa/ITO, Degussa/S140/FTO y Degussa/S630/ITO.

IV.4.3 Análisis de la característica I-V de las celdas con fotoelectrodos con estructura de dos capas de TiO_2 .

Se obtuvieron las las características I-V, bajo iluminación, de las celdas con fotoelectrodos tipo Degussa/ITO, Degussa/S140/ITO y Degussa/S630/ITO. Las condiciones de iluminación son similares a las descritas en el epígrafe IV.2.4. Se pudo comprobar que las celdas con fotoelectrodos de doble capa dan mayores valores de I_{sc} y ligeramente mayores valores de V_{oc} . También, que para cada valor de voltaje dan mayor corriente. En la tabla IV.3 se presentan algunos de los parámetros extraídos de las características I-V.

Tabla IV.3. Algunos de los parámetros extraídos de las características I-V de las celdas con fotoelectrodos tipo Degussa/ITO, Degussa/S140/ITO y Degussa/S630/ITO.

Fotoelectrodo	I_{sc} (μA)	V_{oc} (mV)	R_{serie} ($K\Omega$)	$R_{paralelo}$ ($K\Omega$)
Degussa/ITO	68	715	8	23
Degussa/S140/ITO	89	722	6	44
Degussa/S630/ITO	108	725	4	56

Según los valores mostrados en la tabla IV.3 se puede notar como la presencia de las capas bloqueadoras en los fotoelectrodos han producido una mejoría en las resistencias serie y paralelo de las celdas. La disminución de la resistencia serie con la doble capa se explica por un mejor contacto con el TCO del TiO_2 obtenido por MW-CBD respecto al del TiO_2 obtenido de suspensión coloidal. El menor valor de la resistencia paralelo se explica por la disminución del área del substrato conductor expuesta directamente al electrolito.

Conclusiones generales:

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de fotoelectrodos nanoestructurados de TiO_2 para celdas solares fotoelectroquímicas basadas en estos, así como, el desarrollo y análisis de diferentes técnicas de preparación de las capas delgadas que en ellos se utilizan.

El estudio bibliográfico realizado relativo a la fenomenología de los procesos fotoinducidos asociados con este tipo de celdas pone de relieve las insuficiencias y discrepancias existentes en la literatura. Es notable la polémica entre diferentes autores sobre los mecanismos que rigen la separación y el transporte de cargas en fotoelectrodos nanoestructurados y porosos [70, 71], así como, sobre el empleo o no de las llamadas capas bloqueadoras [44, 59].

El modelo presentado para describir el transporte de electrones en un fotoelectrodo nanoestructurado y poroso en estado estacionario, el cual tiene en cuenta la velocidad con que son extraídos los electrones en el contacto TiO_2/TCO , permitió obtener las dependencias de $\Delta n(x)$ e $\text{IPCE}(E)$ fuera de la situación de cortocircuito ideal. El análisis de la efectividad en la extracción de portadores del contacto TiO_2/TCO , caracterizada por el parámetro s , arrojó que en la medida en que aumenta s , aumentan los valores de IPCE y el espesor efectivo de la capa; demostrándose la importancia de este contacto. Pudo también explicarse la caída de los espectros de IPCE para los altos valores de energía de los fotones, en concordancia con lo observado en los experimentos. Hasta donde conocemos, esto no ha sido explicado anteriormente para estos sistemas nanoestructurados de unión semiconductor-electrolito.

Un logro experimental lo constituye la implementación de técnicas de deposición; en particular, MW-CBD, que utiliza radiación de microondas para activar la nucleación y que permite la deposición de capas delgadas y nanoestructuradas de TiO_2 . El estudio detallado de la misma se presenta por primera vez en este trabajo. Esta técnica es poco costosa, de fácil manipulación, utiliza bajas temperaturas y tiempos relativamente cortos.

Las capas obtenidas por MW-CBD presentan muy buena adherencia al sustrato conductor empleado, resistiendo baños con ultrasonido. Son transparentes, mostrando alguna coloración atendiendo a su espesor, lo que resulta de utilidad para aproximadamente estimar el grosor de las capas durante el proceso de deposición. Dichas

capas son nanoestructuradas y bien empaquetadas para los diferentes regímenes de deposición practicados usando las soluciones precursoras tipo F y S.

El estudio de la técnica MW-CBD demostró que la interacción de la radiación de microondas con el sustrato conductor juega un papel muy importante en las características de las capas obtenidas por MW-CBD; lo que hace a esta técnica cualitativamente diferente de CBD. Se encontró además que si bien el espesor de las capas aumenta con la potencia de la radiación, también aumenta su rugosidad.

El análisis de la influencia del tipo de precursor permite la obtención, usando MW-CBD, de capas cristalinas (fase anatasa) con el precursor F y amorfas con el precursor S. Las últimas presentan un valor de E_g superior al correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 , lo que ratifica resultados obtenidos por otra técnica [108]. No obstante, estas capas presentan la estequiometría de dos átomos de oxígeno por cada átomo de titanio según reveló el análisis por RBS. Con el precursor S, según aumenta la intensidad de la interacción de la radiación con el sustrato conductor y aumenta el espesor de las capas, el valor de E_g se acerca al valor reportado para la fase anatasa, indicando que los átomos se ordenan.

La morfología de los sustratos determina la morfología de los depósitos tanto de capas amorfas como cristalinas. En el caso de las capas cristalinas, sobre los sustratos texturizados de FTO se obtienen depósitos aún más texturizados que sobre ITO.

Todas las capas obtenidas mediante la técnica de MW-CBD usadas como fotoelectrodos presentan comportamiento fotovoltaico y respuesta en la zona ultravioleta del espectro electromagnético. Las celdas con fotoelectrodos de capa cristalina (solución F) presentan valores de IPCE y V_{oc} superiores a los mostrados por las celdas con fotoelectrodos de capa amorfa (solución S), lo que se atribuye a las diferencias entre las heterouniones TiO_2 -TCO correspondientes a TiO_2 con estructura cristalina anatasa o amorfo.

En el presente trabajo se implementaron las técnicas de “paint on” y “dip-coating”, que son utilizadas para la obtención de capas nanoestructuradas y porosas de TiO_2 sobre diferentes sustratos. La técnica de “dip-coating” permite el control del espesor de la capa depositada. Estas son técnicas de deposición relativamente sencillas y no requieren de tecnologías costosas.

El estudio de la variación de los parámetros I_{sc} y V_{oc} para celdas con fotoelectrodos hechos a partir de los TiO_2 en polvo Degussa y Hombikat, entre 1 y 24 h de inmersión en el electrolito demostró que después de 1 h como máximo, el electrolito ha penetrado completamente en el interior de la capa porosa. Las celdas con fotoelectrodos hechos con TiO_2 en polvo Degussa presentaron el mejor comportamiento fotovoltaico (mayores valores de I_{sc} y V_{oc} y menor tiempo de respuesta) explicado por la mejor absorción de la radiación por estos fotoelectrodos y una menor densidad de trampas. El tiempo de respuesta de estas celdas disminuye con el aumento de la intensidad de la radiación incidente, lo que se explica sobre la base de un aumento de la probabilidad de ocupación de las trampas al aumentar la generación de portadores.

Bajo similares condiciones de deposición, las capas porosas depositadas sobre sustratos de FTO presentan mejores niveles de IPCE que las depositadas sobre ITO, lo que se ha atribuido al mejor contacto eléctrico del TiO_2 /FTO respecto al TiO_2 /ITO.

Se propuso y estudió una estructura de doble capa para los fotoelectrodos lográndose mejorar la IPCE así como los valores de corriente de corto circuito, resistencia en serie y paralelo. A ello contribuyen el que la capa de MW-CBD funciona como capa bloqueadora y el mejor contacto eléctrico con el TCO del TiO_2 crecido sobre él utilizando MW-CBD respecto al contacto eléctrico del TiO_2 obtenido de suspensión coloidal.

La aplicación del modelo a los datos experimentales ratificó el modelo difusivo. Los valores de E_g de las capas dobles hallados del ajuste de los espectros de IPCE utilizando el modelo desarrollado, se corresponden con el de la capa gruesa y porosa de donde deben provenir la casi totalidad de los electrones. Introduciendo la consideración que la velocidad de recombinación en el contacto TiO_2 /TCO no es infinita, se explican los mayores valores de IPCE asociados a la rapidez con que se extraen los electrones por el contacto en dependencia de los tipos capa de TiO_2 y de sustrato conductor.

Recomendaciones

Se recomienda estudiar la deposición de otros materiales utilizando la técnica MW-CBD dadas las ventajas de simplicidad, bajo costo, bajas temperaturas y tiempos cortos de deposición.

Estudiar la dependencia de la eficiencia en la extracción de los portadores(s) en el contacto TiO_2/TCO , caracterizada por la velocidad de recombinación superficial s , con la concentración de los portadores en dicho contacto utilizando el modelo desarrollado y su ajuste a la ladera de las altas energías de los espectros de IPCE.

Dados los resultados encontrados para los fotoelectrodos de doble capa, es de esperar que se obtengan también mejores resultados con fotoelectrodos de doble capa en DSSC que con fotoelectrodos de simple capa. Por ello se recomienda estudiar el uso de fotoelectrodos de doble capa, depositando la capa de contacto y bloqueadora por MW-CBD, en celdas solares sensibilizadas (DSSC).

Referencias.

- [1] Current Density versus Potential Characteristics of Dye-Sensitized Nanostructured Semiconductor Photoelectrodes. 2. Simulations, Jae-Joon Lee, George M. Coia, and Nathan S. Lewis, *J. Phys. Chem. B.* **108** 5282-5293 (2004)
- [2] Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells, Juan Bisquert and Vyacheslav S. Vikhrenko, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 2313-2322 (2004)
- [3] III–V Compound Multi-Junction Solar Cells: Present and Future, Masafumi Yamaguchi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **75** 261–269 (2003)
- [4] Efficiency Potential of Thin Film Polycrystalline Silicon Solar Cells by Silane-Gas-Free Process Using Aluminum-Induced-Crystallization, Tadashi Ito, Hideoki Fukushima, Masafumi Yamaguchi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83** 91–99 (2004)
- [5] Novel Aspects in Thin Film Silicon Solar Cells–Amorphous, Microcrystalline and Nanocrystalline Silicon, M. Kondo, A. Matsuda, *Thin Solid Films* **457** 97–102 (2004)
- [6] VHF PECVD Microcrystalline Silicon: From Material to Solar Cells, P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, C. Minarini, C. Privato, *Thin Solid Films* **451** -452 269-273 (2004)
- [7] Solar Cell Efficiency Tables (Version 19), M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari and S. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **10** 55-62 (2002)
- [8] Recent Advances of High-Efficiency Single Crystalline Silicon Solar Cells in Processing Technologies and Substrate Materials, Jianhua Zhao, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **82** 53–64 (2004)
- [9] Progress and Outlook for High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells, M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, S.R. Wenham, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **65** 9-16 (2001)
- [10] 16.5%-Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell, X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, and P. Sheldon, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 22-26 October 2001
- [11] CdTe/CdS Solar Cells on Flexible Molybdenum Substrates, J. Pantoja Enríquez, X. Mathew, G.P. Hernández, U. Pal, C. Magan, D.R. Acosta, R. Guardian, J.A. Toledo, G. Contreras Puente, J.A. Chávez Carvayar, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **82** 307–314 (2004)
- [12] Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, A. Shah, *Science* **285** 692-698 (1999)
- [13] Characterization of deep defects in CdS/CdTe thin film solar cells using deep level transient spectroscopy, J. Versluys, P. Clauws, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, *Thin Solid Films* **451–452** 434–438 (2004)

- [14] NREL National Center for Photovoltaics and Solar Program, T. Gessert, T. Coutts, A. Duda, R. Dhere, S. Johnston, and D. Levi, Review Meeting, Denver, Colorado, 2003
- [15] “Dye-Sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests”, Janne Halme, Master's thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Technology, HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Department of Engineering Physics and Mathematics, February (2002)
- [16] “Solar Energy Conversion by Porphyrin-Sensitized Titanium Dioxide”, G. Boschloo, Doctoral Thesis, Technical University of Delft, Nederland (1996)
- [17] New Directions and Challenges in Electrochemistry: Frontiers of Research in Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, Nathan S. Lewis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **508** 1–10 (2001)
- [18] Solar Technology - Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, D. Meissner, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release, 1999
- [19] Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells, S. Chandra and R. K. Pandey, *Phys. Stat. Sol. (a)* **72**, 415-454 (1982)
- [20] Open Circuit Photovoltage and Charge Recombination at Semiconductor /Liquid Interfaces, D. Mao, K. Kim, and A.J. Frank, *J. Electrochem. Society* **141**, 1231-1236 (1994)
- [21] A Low Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Film, Brian O'Reagan and Michael Grätzel, *Nature* **353**, 737-746 (1991)
- [22] “Low cost and efficient photovoltaic conversion by nanocrystalline solar cells”, Michael Grätzel, invited lecture presented at a workshop on Photochemical Sciences, Texas (1996),
- [23] Highly Efficient Nanocrystalline Photovoltaic Devices, M. Grätzel, *Platinum Metals Rev.*, **38-4** 151-159 (1994)
- [24] Time-resolved Experiments in Dye-Sensitized Solar Cells Using [(dcbH₂)₂Ru(ppy)₂](ClO₄)₂ as a Nanocrystalline TiO₂ Sensitizer, Christian Graziani Garcia, Cornelis J. Kleverlaan, Carlo Alberto Bignozzi b, Neyde Yuki Murakami Iha, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **147** 143–148 (2002).
- [25] Photosensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by Anthocyanin Dyes, Qing Dai, Joseph Rabani, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148** 17–24 (2002)
- [26] New Dyes for Solar Cells Based on Nanostructured Semiconducting Metal Oxides Synthesis and Characterization of Ruthenium(II) Complexes with Thiol-Substituted

- Ligands, Judit Ohlsson, Henriette Wolpher, Anders Hagfeldt, Helena Grennberg, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148** 41–48 (2002)
- [27] A New Method for Manufacturing Nanostructured Electrodes on Glass Substrates Henrik Lindstrom, Eva Magnusson, Anna Holmberg, Sven Sodergren, Sten-Eric Lindquist, Anders Hagfeldt, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **73** 91–101 (2002)
- [28] Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells Prepared by Compression Method, Gerrit Boschloo, Henrik Lindström, Eva Magnusson, Anna Holmberg, Anders Hagfeldt, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148** 11–15 (2002)
- [29] Dependence of TiO₂ Nanoparticle Preparation Methods and Annealing Temperature on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells, S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10004-10010 (2002)
- [30] A Solvent-Free Composite Polymer/Inorganic Oxide Electrolyte for High Efficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, K.G. Papadokostaki, P. Falaras, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **149** 191–198 (2002)
- [31] Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells Containing Chemically Cross-Linked Gel How to Make Gels with a Small Amount of Gelator, Shinji Murai, Satoshi Mikoshiba a, Hiroyasu Suminoa, Shuzi Hayase, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148** 33–39 (2002)
- [32] Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes in Aqueous Electrolyte, Francisco Fabregat-Santiago, Ivan Mora-Sero, Germa Garcia-Belmonte, and Juan Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 758-768 (2003)
- [33] “Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air”, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Elsevier Amsterdam (1993)
- [34] Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass, T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* **351** 260-263 (1999)
- [35] Synthesis of TiO₂ Photocatalyst Thin Film by Solvothermal Method with a Small Amount of Water and its Photocatalytic Performance, Sang-Hyeun Lee, Misook Kang, Sung M. Cho, Gui Young Han, Byung-Woo Kim, Ki June Yoon, Chan-Hwa Chung, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **146** 121–128 (2001)
- [36] Preparation, Fractal surface Morphology and Photocatalytic Properties of TiO₂ Films, A.P. Xagas, E. Androulaki, A. Hiskia, P. Falaras, *Thin Solid Films* **357** 173-178 (1999)

- [37] Titanium dioxide photocatalysis, A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1** 1-21 (2000)
- [38] Photoassisted Hydrogen Generation by Integrated Electroactive SPE Membrane System, Shilpa Khare, S.K. Tiwari, Nisha Gontia, S.K. Nema, *International Journal of Hydrogen Energy* **25** 327-332 (2000)
- [39] Photo-Electrochemical Properties of the TiO₂-Pt System in Aqueous Solutions, T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *International Journal of Hydrogen Energy* **27** 19-26 (2002)
- [40] "Solar Hydrogen Energy: The Power to Save the Earth", J. O'M. Bockris, T. N. Veziroglu, D. Smith, Ed. Mac Donald & Co. Ltd., London (1991)
- [41] Structural Characterization of TiO₂ Films Obtained by Pulsed Laser Deposition, L. Escobar-Alarcón, E Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jaequín, A. Sánchez-Pineda, *Applied Surface Science* **137**, 38-44 (1999)
- [42] Photoelectrochemical Study of Thin Anatase TiO₂ Film Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition, G. K. Boschloo, A Goosen, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1311-1317 (1997)
- [43] Properties of Titanium oxide Film Prepared by Reactive Cathodic Vacuum Arc Deposition, Hirofumi Takikawa, Takaaki Matsui, Tateki Sakakibra, Avi Bendavid. Philp J. Martin, *Thin sold films* **348**, 145-151 (1999)
- [44] Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells, Davis Cahen, Gary Hodes, Michael Grätzel, Jean Francois Guillemoles, Han Riess, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2053-2059 (2000)
- [45] Light Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95**, 49-68 (1995)
- [46] Potential Distribution in Semiconductor Particles, A. Goossens, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L131-L133 (1996)
- [47] Characteristics of New TiO₂ Optical Sensor, I. Zumeta, E. Portuondo, E. Vigil, *Química Analítica*, **18** Suppl.1:5, 99-101 (1999).
- [48] Investigation of the Long-Term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells, J. Ferber, *Proceedings of the 12th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL 2000)*, March 11-18, 2000, Wolkenstein, Südtirol, Italy.
- [49] Long-Term Stability of Dye Sensitized Solar Cells, A. Hinsch, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **9** 425-38 (2001)
- [50] Influence of the Built-in Voltage on the Fill Factor of Dye-Sensitized Solar Cells, G. Kron, U. Rau, and J. H. Werner, *J. Phys. Chem. B, J. Phys. Chem. B.*, **107** 13258-13261 (2003)

- [51] Electron Trapping in Porphyrin-Sensitized Porous Nanocrystalline TiO₂ Electrodes, Geert K. Boschloo and Albert Gooss, *J. Phys. Chem.* **100** 19489-19494 (1996)
- [52] Testing of Dye Sensitized Solar Cells I: Experimental Photocurrent Output and Conversion Efficiencies, Greg Smestad, Carlo Bignizzi, Roberto Argazzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **32** 259-272 (1994)
- [53] A Highly Efficient Solar Cell Made from a Dye-Modified ZnO-Covered TiO₂ Nanoporous Electrode, Zhong-Sheng Wang, Chun-Hui Huang, Yan-Yi Huang, Yuan-Jun Hou, Pu-Hui Xie, Bao-Wen Zhang and Hu-Min Cheng, *Chem. Mater.* **13**, 678-682 (2001)
- [54] CoII(dbbip)₂²⁺ Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells Herve' Nusbaumer, Jacques-E. Moser, Shaik M. Zakeeruddin, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10461-10464 (2001)
- [55] Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, Anders Hagfeldt and Michael Gratzel, *Chem. Rev.* **95** 49-68 (1995)
- [56] Nanostructured Metal Oxide Electrodes, A Photoelectrochemical and Electrochemical Study, Henrik Lindström. Doctoral Thesis, Uppsala University (1997)
- [57] Influence of Grain Morphology on Electron Transport in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells M. J. Cass, F. L. Qiu, Alison B. Walker, A. C. Fisher, and L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B* **107**, 113-119 (2003)
- [58] Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells-Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices, G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, and U. Rau, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3556-3564 (2003)
- [59] Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4292-4294 (2000)
- [60] The Nature of Electron Migration in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Barbara van der Zanden and Albert Goossens, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7171-7178 (2000)
- [61] Comment on "Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell" and "Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells-Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices", Jan Augustynski, *J. Phys. Chem. B*. **107** 13544-13545 (2003)
- [62] Reply to Comments on "Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell, K. Schwarzburg and F. Willig, *J. Phys. Chem. B*. **107** 13546-13546 (2003)

- [63] Diffusion Impedance and Space Charge Capacitance in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar, K. Schwarzburg and F. Willig *J. Phys. Chem. B* **107**, 3575-3582 (2003)
- [64] Ambipolar Diffusion of Photocarriers in Electrolyte-Filled, Nanoporous TiO₂, N. Kopidakis and E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3930-3936 (2000)
- [65] The Photovoltage-Determining Mechanism in Dye-Sensitized Solar Cells Francois Pichot and Brian A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6-10 (2000)
- [66] Heterojunction Silicon/Indium Tin Oxide Photoelectrodes: Development of Stable Systems in Aqueous Electrolytes and Their Applicability to Solar Energy Conversion and Storage, G. Hodes, L. Thompson, J. DuBow, and K. Rajeshwar, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 324-330 (1983)
- [67] Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells, Petra J. Cameron and Laurence M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14394-14400 (2003)
- [68] TiO₂ thin films grown using microwave-activated solutions, E. Vigil, L. Saadoun, R. Rodríguez-Clemente, J. A. Ayllón, X. Doménech, *Journal of Materials Science Letters*, **18** 1067-1069 (1999)
- [69] TiO₂ Layers Grown from Flowing Precursor Solutions Using Microwave Heating, Elena Vigil, José A. Ayllón, Ana M. Peiró, Rafael Rodríguez-Clemente, Xavier Domenech, and José Peral, *Langmuir*, **17** 891-896 (2000).
- [70] Conversion of Light to Electricity by cis-XzBis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes, M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. M.uller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382-6390 (1993)
- [71] Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells Based on Porous SnO₂/ZnO Composite and TiO₂ Films with a Polymer Electrolyte, K. Tennakone, G. K. R. Senadeera, V. P. S. Perera, I. R. M. Kottegoda, and L. A. A. De Silva, *Chem. Mater.* **11**, 2474-2477 (1999)
- [72] Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, Greg P. Smestad, Michael Gratzel, *Journal of Chemical Education*, **75** 752-756 (1998)
- [73] The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂, J. F. Porter, Y. Li, C.K. Chan, *J. Mater. Sci.* **34** 1523-1531 (1999)

- [74] Nanocrystalline TiO₂ (anatase) electrodes: surface morphology, adsorption, and electrochemical properties, L. Kavan, M. Graetzel, J. Rathousky, A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.* **143** 394–400 (1996)
- [75] Absorption and scattering coefficient of titanium dioxide particle suspensions in water, M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Phys. Chem.* **100** 20043–20050 (1996)
- [76] 1,2-Diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania, L. Saadoun, J.A. Ayllón, J. Jiménez-Becerril, J. Peral, X. Domenech, R. Rodríguez-Clemente, *Appl. Catal. B Environ.* **21** 269–277 (1999)
- [77] Photocurrent-Determining Processes in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Ionic Gel Electrolytes, Wataru Kubo, Shingo Kambe, Shogo Nakade, Takayuki Kitamura, Kenji Hanabusa, Yuji Wada, and Shozo Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **107**, 4374–4381, (2003)
- [78] Theoretical Model for Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells, Seven Södergen, Anders Hagfeldt, Jörgen Olsson and Sten-Eric Lindquist, *J. Phys. Chem.* **98**, 5552–5556 (1994)
- [79] Synthesis of Metal Oxides Thin Films by Liquid-Phase Deposition Method, Sh. Deki, Y. Aoi, *J. Mater. Res.* **13** 883–890 (1998)
- [80] Absorption and scattering coefficient of titanium dioxide particle suspensions in water, M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Phys. Chem.* **100** 20043–20050 (1996).
- [81] Thickness Dependence of the Optical Properties of Sputter Deposited Ti Oxide Films, J. Rodríguez, M. Gómez, J. Ederth, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* **365** 119–125 (2000)

A continuación se exponen referencias relativas a la presentación de algunos resultados de este trabajo en publicaciones científicas, eventos y reconocimientos asociados a estos resultados.

Algunos de los resultados aparecen publicados en:

- 1) Characteristics of nanostructured TiO₂ photoelectrochemical cell, E. Portuondo, I. Zumeta, E. Vigil, Proceedings of II Workshop on Optoelectronic Materials and their Applications (1999)
- 2) “Characteristics of new TiO₂ optical sensor”, I. Zumeta, E. Portuondo, E. Vigil, Química Analítica, **18** Suppl.1:5, 99-1001 (1999).
- 3) Different TiO₂ mesoporous powders used for the preparation of photoelectrodes, I. Zumeta, R. Espinosa, C. Nuñez, J. A. Ayllón, L. Saadoun, X. Domènech, R. Rodríguez-Clemente, E. Vigil, Proceedings de 9th Latin American Congress: Surface Science and Its Applications, Ed. O de Melo, I. Hernandez-Calderon, World Scientific , 233-235 (2000)
- 4) Behaviour of TiO₂ Thin Films Obtained using Microwave Deposition (MWD) as Photoelectrodes, E. Vigil, J.A. Ayllon, I. Zumeta, R. Espinosa, L. Saadoun, X. Domenech, R. Rodríguez-Clemente Proceedings de 9th Latin American Congress: Surface Science and Its Applications, Ed. O de Melo, I. Hernandez-Calderon, World Scientific , 146-155 (2000)
- 5) TiO₂ thin film deposition from solution using microwave heating, Elena Vigil, Lahcen Saadoun, Jose A. Ayllon, Xavier Domenech, Inti Zumeta, Rafael Rodríguez-Clemente, Thin Solid Films **365** (2000) 12-18
- 6) Structural analysis of TiO₂ films grown using microwave-activate chemical bath deposition, F. Fernández-Lima, D.L. Baptista, I. Zumeta, E. Pedrero, R. Prioli, F.C. Zawislak. Thin Solid Films **419** 65-68 (2002)
- 7) Role of the conducting layer substrate on TiO₂ nucleation when using microwave activated chemical bath deposition, I Zumeta, R Espinosa, J A Ayllón and E Vigil, Semicond. Sci. Technol. **17** 1218–1222 (2002)
- 8) Comparative study of nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes based on characteristics of nanopowder used, I. Zumeta, R. Espinosa, J.A. Ayllón, X. Domenech, R. Rodríguez-Clemente, E. Vigil, Solar Energy Materials & Solar Cells **76** 15–24 (2003).
- 9) Rutherford backscattering spectrometry analysis of TiO₂ thin films, F. Fernandez-Lima, E. Vigil, I. Zumeta, F.L. Freire, R. Prioli, E. Pedrero, Materials Characterization 5569, (2003)
- 10) The role of conducting-oxide-substrate type and morphology in TiO₂ films grown by microwave chemical bath deposition (MW-CBD) and their photovoltaic characteristics,

Elena Vigil, Bernardo González, Inti Zumeta, Sergilus Docteur, Ana M. Peiró, David Gutierrez-Tauste, Concepción Domingo, Xavier Domenech, José A. Ayllón, *Journal of Crystal Growth* **262** 366–374 (2004)

- 11) Two-layer TiO₂ nanostructured photoelectrode with underlying film obtained by microwave-activated chemical bath deposition (MW-CBD) (LETTER TO THE EDITOR), I Zumeta, B González, R Espinosa, J A Ayllón and E Vigil, *Semicond. Sci. Technol.* **19** L52–L55 (2004)

Resultados relacionados con este trabajo han sido presentados en:

1. Comparative study of electrodes made using nanocrystalline TiO₂ with different characteristics, I. Zumeta, R. Espinosa, J. A. Ayllón, E. Vigil, Taller de Fotofísica, Fotoquímica, Foelectroquímica y Fotobiología: Fotociencia99, La Habana, 1999
2. Behaviour as Photoelectrodes of TiO₂ Thin Films Obtained using Microwave Deposition (MWD), E. Vigil, J.A. Ayllon, I. Zumeta, R. Espinosa, L. Saadoun, R. Rodríguez-Clemente, CLACSA (VI Latin American Congress on Surface Sciences and Applications), C. Habana, 1999 (conferencia invitada)
3. Caracterización por RBS del espesor de capas de óxido de titanio obtenidas a partir de una suspensión coloidal de óxido de titanio nanoestructurado, E. Pedrero, E. Vigil, I. Zumeta, M.H.Tabacniks, F. Fernández, International Symposium on Nuclear and Related Techniques in Agriculture, Industry and Environment, V Workshop on Nuclear Physics, La Habana, 1999.
4. Utilización de microondas para la obtención de TiO₂ para celdas solares fotoelectroquímicas, I. Zumeta, J. A. Ayllón, R Espinosa, E. Vigil, Cubasolar Habana 2000, La Habana y Cubasolar Internacional, abril 2000, Prov. Granma, Cuba
5. Sensibilización con sustancias naturales del TiO₂ nanoestructurado con vista al desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas., R Espinosa, I. Zumeta, A. Santana, E. Vigil, Cubasolar Habana, La Habana, Cuba y Cubasolar Internacional, abril 2000, Prov. Granma, Cuba
6. Study of natural pigments and chlorophylls through artificial photosynthesis: sensitization of nanostructured TiO₂, E. Vigil, I. Zumeta, R. Espinosa, J.S. Santana, F. Martínez-Luzardo, 13th International Congress on Photobiology, San Francisco, California, 2000 (trabajo invitado).
7. Análisis de capas de TiO₂ para celdas solares sensibilizadas por espectrometría de retrodispersión de Rutherford, F. Fernández, I. Zumeta, E. Vigil, F. L. Freire, R. Prioli, E. Pedrero. Simposio Fotociencias 2002.
8. Películas delgadas de TiO₂ para aplicaciones solares utilizando técnica de obtención novedosa y muy simple, I. Zumeta, R Espinosa, J. A. Ayllón, E. Vigil. Simposio Fotociencias 2002.
9. Estudio del tanino obtenido de la casuarina equisetifolia como sensibilizador de fotoelectrodos

- nanoestructurados de TiO₂, R Espinosa, I. Zumeta, J. L. Santana, E. Codorniú, F Martínez, E. Vigil. Simposio Fotociencias 2002.
10. Study of a new two-layer TiO₂ nanostructured photoelectrode, I. Zumeta, B. González, R Espinosa, E. Ramos, E. Vigil. IX Simposio de la Sociedad Cubana de Física, 2002.
11. Electrodo nanoestructurado de TiO₂ sensibilizado con sustancias orgánicas, R Espinosa, I. Zumeta, J. L. Santana, F Martínez, E. Vigil. IX Simposio de la Sociedad Cubana de Física, 2002.
12. Películas de TiO₂ nanocristalino sensibilizadas con taninos naturales, R Espinosa, I. Zumeta, J. L. Santana, F Martínez, E. Vigil. Uso de Materiales para Aplicaciones Ambientales, Sevilla, España, 2002.
13. Estudio y potencialidad de películas delgadas de TiO₂ obtenidas de forma muy simple utilizando horno doméstico de microondas, I. Zumeta, B. González, R Espinosa, J. A. Ayllón, E. Vigil. Uso de Materiales para Aplicaciones Ambientales, Sevilla, España, junio 2002.
14. Sensitized solar cells optimization: study of growth of TiO₂ thin nanostructured films using microwave chemical bath deposition (MW-CBD), E. Vigil, I. Zumeta, B. González, J. A. Ayllón, X. Domènech, al Congreso ISES 2003, (International Congress of the International Solar Energy Society), 15-19 junio 2003, Gotemburgo, Suecia. (conferencia invitada):
15. Capas Delgadas de TiO₂ Nanoestructurado Obtenidas por Deposición por Baño Químico Activado por Microondas (MW-CBD): Sus perspectivas. I. Zumeta, E. Vigil. Reunión del Proyecto Iberoamericano Cytel *Aplicaciones de la espectroscopía a materiales optoelectrónicos, sensores de radiación y detección de alimentos irradiados*, 9-11 abril 2003, La Habana.
16. A New Low Temperature Method for Preparation of Porous Thick TiO₂ Films Based on Photocatalysis, D. Gutiérrez-Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, X. Domènecha and J.A. Ayllón. 3rd European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA3). Barcelona, julio de 2004.

Algunos de los resultados que se exponen en este trabajo han sido reconocidos con:

- Capas de dióxido de titanio nanoestructurado, Premio del rector al Mejor Resultados en la Dirección de Nuevos Materiales, 2003
- Estudio y caracterización de capas de dióxido de titanio nanoestructurado, Premio de la Academia de Ciencias de Cuba en Ciencias Naturales y Exactas en el, 2003
- Estudio de capas delgadas por RBS, de Premio de la Agencia de Energía Nuclear de, 2003 (Coautor)