

## Estudios de tiempos de transporte en Celdas Solares sensibilizadas de Dióxido de Titanio dopadas con Aluminio (III)

H. Alarcón<sup>†</sup>, G. Boschloo<sup>‡</sup>, A. Hagfeldt<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> *Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería*

<sup>‡</sup> *Department of Physical Chemistry, Uppsala University, Sweden*

*E-mail: <sup>†</sup> halarcon@uni.edu.pe, <sup>‡</sup> gerrit@kth.se, <sup>‡</sup> hagfeldt@kth.se*

Recibido el 06 de febrero del 2006; aceptado el 10 de marzo del 2006

Celdas solares nanocrystalinas del tipo Grätzel fueron preparadas empleando películas fabricadas a partir de dióxido de titanio comercial que fue modificado con óxido de aluminio y sensibilizado con colorante. Las películas nanocrystalinas de TiO<sub>2</sub> modificadas con Al<sup>3+</sup> fueron obtenidas a partir de una suspensión de TiO<sub>2</sub> conteniendo una pequeña cantidad de nitrato de aluminio sobre un substrato de vidrio conductor, seguido por secado, compresión y finalmente sinterizado a 530°C. Los electrodos preparados con las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con menos de 0,3 % en peso de óxido de aluminio con respecto al TiO<sub>2</sub> mejoran la eficiencia de la celda solar sensibilizada. Esta cantidad corresponde a menos de una monocapa de óxido de aluminio, los iones de aluminio que se encuentran sobre la superficie del dióxido de titanio afectan a la celda solar de diferentes maneras: cambia la posición de los potenciales de la banda de conducción, incrementa el tiempo de vida del electrón y hacen que el tiempo de transporte del electrón sea mucho mas lento debido a la presencia de los iones de aluminio que se encuentran entre las partículas de TiO<sub>2</sub>.

Palabras claves: Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, celdas solares, óxido de aluminio, tiempo de vida del electrón, tiempo de transporte del electrón.

Grätzel nanocrystalline solar cells were prepared using dye sensitized titanium dioxide films made from commercial powder and modified with aluminum oxide. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films, surface modified with Al<sup>3+</sup>, were manufactured by depositing a TiO<sub>2</sub> suspension containing small amounts of aluminum nitrate onto conducting glass substrates, followed by drying, compression, and finally heating to 530 °C. Electrodes prepared with TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with less than 0.3 wt % aluminum oxide with respect to TiO<sub>2</sub> improved the efficiency of the dye sensitized solar cell. This amount corresponds to less than a monolayer of aluminum oxide. The aluminum ion surface treatment affects the solar cell in different ways: the potential of the conduction band is shifted, the electron lifetime is increased, and the electron transport is slower when aluminum ions are present between interconnected TiO<sub>2</sub> particles.

Keywords: Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, solar cells, aluminum oxide, electron life time, electron transport time.

### 1. Introducción

Las celdas solares sensibilizadas son una alternativa muy interesante en la tecnología de celdas solares que están siendo estudiadas desde principios de los años 90[1-3]. El presente trabajo sigue el estudio de películas delgadas por el método de compresión a temperatura ambiente, la presión utilizada para la obtención de los electrodos es de 600 kg/cm<sup>2</sup> para obtener una película mecánicamente estable, teniendo como electrolito líquido al par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> en un solvente orgánico. Substratos de plásticos conductores y vidrio están siendo usados obteniéndose eficiencias entre 4 – 5 % bajo simulación solar [4,5].

La eficiencia de este dispositivo depende mucho de las recombinaciones que existen en la interfase TiO<sub>2</sub>/colorante/electrolito, las cuales deben de ser minimizadas para mejorar la colección de carga. En la actualidad están siendo reportados los resultados que indican que la eficiencia es incrementada cuando la superficie del TiO<sub>2</sub> es modificada usando óxidos aislantes o semiconductores con una banda prohibida (band gap) alta que va a formar barreras entre el colorante y el semiconductor [6-9].

La excitación del electrón por acción de la luz hacia la banda de conducción del semiconductor TiO<sub>2</sub> puede ocurrir por efecto túnel cuando se tiene una capa bastante delgada del aislante por el contrario si esta capa es gruesa esto

determina que la eficiencia decaiga fuertemente, este aislante reduce la recombinación en la interfase del electrodo y el par redox [10].

Se conocen muchos métodos para depositar una capa delgada de óxidos aislante tales como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre nanoporos de TiO<sub>2</sub>. Una de las técnicas que se está usando es la de Dip-coating a partir del alcóxido del metal, la técnica de depósito químico en fase de vapor (CVD) que esta siendo usado por Goossens et al.[11].

Un método bastante simple es la de mezclar sales cuando se tiene al TiO<sub>2</sub> en suspensión obteniéndose a la nanopartícula cubierta por el aislante cuando el electrodo es sometido a un tratamiento térmico[8]. La ventaja de este método es que permite controlar de una manera precisa la cantidad de óxido aislante que se tendrá en el electrodo. El presente trabajo presenta la caracterización optoelectrónica de la celda solar basada en partículas cubiertas por óxido de aluminio, respecto a los resultados de eficiencia, voltaje y corriente de las celdas estos fueron reportados anteriormente[12], en los cuales se encontró un incremento de estos parámetros por acción del óxido de aluminio (n=5,6; Voc= 0,72 V ; Isc =12,8mA).

Las muestras fueron obtenidas a partir de una mezcla homogénea acuosa de nanopartículas en forma de polvo de TiO<sub>2</sub> mezcladas con diferentes cantidades de nitrato de aluminio, esta pasta fue depositada sobre un substrato conductor, secada, sometida a compresión y finalmente

sinterizada. Se estudió la influencia de la cantidad de aluminio que se encuentra sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$  en la celda solar respecto al transporte de carga y recombinación de carga. Se demostró que la cantidad de óxido de aluminio afecta los niveles energéticos así como la cinética de celda solar sensibilizada, estos factores están directamente ligados al incremento de los parámetros de eficiencia, voltaje y corriente de la celda solar.

## 2. Parte Experimental

Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  cubiertas con óxido de aluminio fueron obtenidas de la siguiente forma:

Se prepararon soluciones acuosas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) a las cuales se le adicionaron sales de nitrato de aluminio para la obtención de diferentes cantidades de óxido de aluminio (0,1- 3,6 wt %) en el electrodo final, de la misma forma también se prepararon películas de  $\text{TiO}_2$  sin el óxido de aluminio como electrodos de referencia (blanco).

La suspensión fue obtenida usando un agitador magnético por 2 minutos y agitada con ultrasonido por 30 minutos. La suspensión resultante fue aplicada sobre un substrato conductor de vidrio ( $\text{SnO}_2$ : F, resistencia  $8 \Omega/$ ) usando la técnica "doctor blading". Luego del depósito, el agua fue evaporada a  $25^\circ\text{C}$  por 2h. La película seca luego fue sometida a una compresión de  $600 \text{ kg/cm}^2$  usando una prensa hidráulica [4,5].

Finalmente el electrodo fue sinterizado en un flujo de aire caliente a una temperatura de  $530^\circ\text{C}$  por 30 min., obteniéndose de esta forma el electrodo de trabajo. Los espesores en promedio fueron de  $20 \mu\text{m}$  valores obtenidos usando un perfilómetro (Dektak 3, Veeco Instruments). La cantidad de óxido de aluminio en la muestra fue calculada asumiendo que la sal de aluminio se oxida completamente durante el sinterizado. Por ejemplo se mezclaron 12g de  $\text{TiO}_2$  con 0,05 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y 18g de agua (Milli-Q), obteniéndose 0,012 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual es 0,1 wt.% con respecto al  $\text{TiO}_2$ . La morfología de la superficie fue estudiada por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo LEO 1530. Los estudios de difracción de rayos X no muestran ningún pico característico de algunas de las fases cristalinas del óxido de aluminio, entonces el óxido de aluminio podría ser amorfo o demasiado delgado para dar alguna señal.

### Preparación de la Celda Solar

Los electrodos fueron sensibilizados utilizando una solución etanólica de 0,5mM bis(isotiocianato) bis(2,2' bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutenio(II) bistrabutílamonio por 12h. El exceso del colorante fue removido del electrodo con etanol diluido. El contraelectrodo fue de platino, usando para ello una solución de 5mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en 2-propanol, colocando una gota de esta solución sobre un substrato conductor y haciendo un sinterizado posterior en flujo de aire caliente a  $380^\circ\text{C}$  por 10 min.

La celda fue llenada con el electrolito a través de un orificio de 1mm que fue hecho en el contraelectrodo. La celda solar fue ensamblada en forma de sándwich entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para ello se usó un

termoplástico (Surlyn 1601, Dupont) que funde a  $120^\circ\text{C}$ . El electrolito usado fue:  $\text{LiI}$  0,1 M, Ioduro de tetrabutílamonio 0,6 M,  $\text{I}_2$  0,1 M, y 4-*tert* butilpiridina 0,5 M en acetonitrilo, el orificio fue sellado con el plástico Surlyn y un vidrio delgado. Se puso pintura de plata en los electrodos para mejorar el contacto eléctrico. El área activa de la celda solar fue de  $0,785 \text{ cm}^2$ . La fuente de luz para las medidas de tiempo de transporte del electrón, tiempo de vida y estudios de acumulación de carga se realizaron usando un Láser con potencia variable y control de modulación (Coherent LabLaser, 10 mW,  $\lambda = 635 \text{ nm}$ ).

El haz fue expandido para obtener una iluminación homogénea sobre la celda solar. Para la espectroscopia de foto corriente de intensidad modulada (IMPS) se realiza una modulación del 1% de la intensidad de la luz. La fotocorriente modulada fue medida conectando a la celda solar un amplificador lock-in (Stanford Research Systems SR830) vía un amplificador de corriente (Stanford Research Systems SR570). La corriente fue integrada numéricamente para obtener la carga. La carga en ausencia de la luz fue restada en todos los cálculos. El método de decaimiento de voltaje y carga extraída se realizó usando el método desarrollado por Duffy et al.[13]. La celda fue iluminada por 5s bajo condiciones de circuito abierto, luego se dejó que el voltaje decaiga por un cierto período de tiempo en la oscuridad ( $\tau_d$ ). Finalmente la celda se conectó en corto circuito se midió la corriente y se obtuvo la carga extraída ( $Q$ ) por integración. Se hicieron una serie de medidas para diferentes valores de  $\tau_d$  entre 0 y 20 s con un intervalo de 0,5 s.

## 3. Resultados

La Figura 1 es una imagen SEM de una película de  $\text{TiO}_2$  con óxido de aluminio (3,6 wt.% óxido de aluminio) sobre un substrato conductor de  $\text{SnO}_2$ :F, para las otras concentraciones que se trabajaron (0,1% y 0,6%) se observaron figuras muy similares.

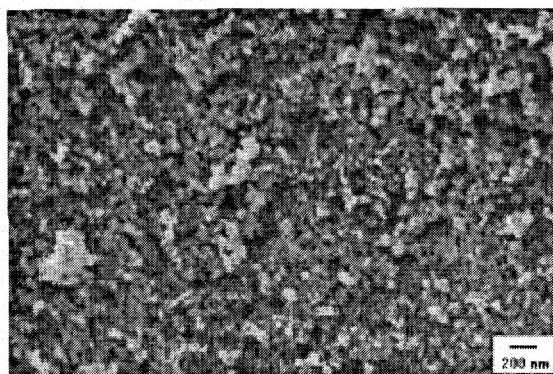


Figura 1. Micrografía SEM de películas de  $\text{TiO}_2$  modificada con óxido de aluminio (3,6 %).

En la Figura 2a se muestra la carga extraída ( $Q$ ) en función del voltaje, para una celda solar con 0,1 wt.% de óxido de aluminio.

Se observa un incremento de carga a un cierto voltaje, comparando con las otras celdas, a un potencial de  $-0,47\text{V}$ , la carga es aproximadamente de  $100\ \mu\text{C cm}^{-2}$  que corresponde a una concentración de 6 electrones por partículas de  $\text{TiO}_2$ . Para estos cálculos se asume que las nanopartículas son esféricas con un diámetro de 25 nm, y que la porosidad de estas partículas es de 57% [5], luego el número de nanopartículas en la película es de  $1,0 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ . Cuando se tiene los valores de extracción de carga y del tiempo de decaimiento ( $\tau_d$ ) se puede calcular el tiempo de vida del electrón en la celda usando la siguiente relación [14]:

$$\tau_e = Q(t) \left( \frac{dQ(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (1)$$

Se asume en esta ecuación una recombinación para los electrones de un pseudo primer orden. Como el decaimiento de voltaje se realiza en la oscuridad, el tiempo de vida que se tiene es de los electrones en la oscuridad, el cual podría ser mucho mayor que si la celda estuviese bajo iluminación, en la figura 2b se muestra el tiempo de vida de los electrones como función de los potenciales de la celda solar, entre los potenciales de 0,4 a 0,5 V, el tiempo de vida en general para todas las muestras es mayor que 0,7s, la muestras que contienen óxido de aluminio tienen un tiempo de vida mucho mayor comparadas con las que no contienen al aislante.

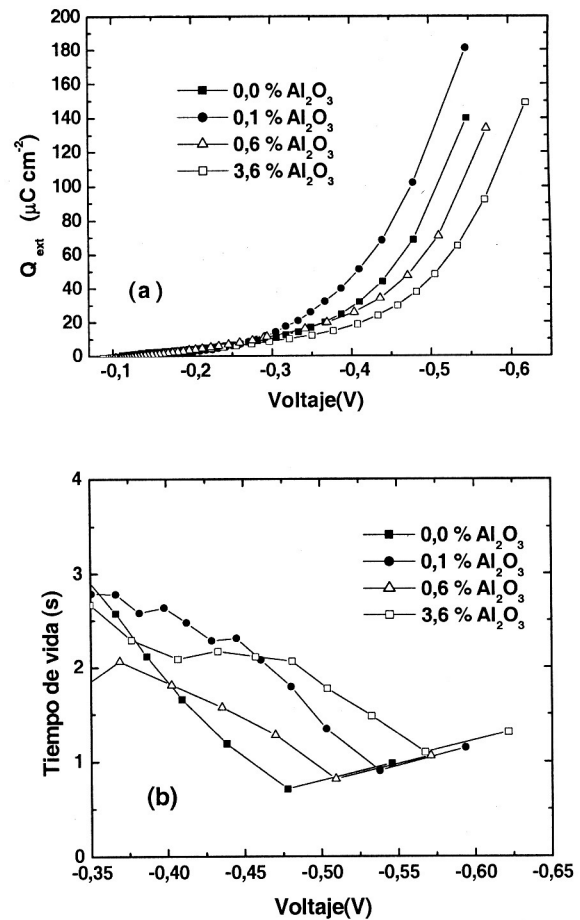
Las medidas de tiempo de transporte de las celdas solares modificadas con óxido de aluminio fueron estudiadas usando espectroscopía de fotocorriente de intensidad modulada (IMPS). Los tiempos constantes que se encuentran son interpretadas como el tiempo de transporte ( $\tau_{\text{IMPS}}$ ) que es una aproximación aceptable si el tiempo de transporte es mucho menor que el tiempo de vida del electrón [15]. La Figura 3a muestra ( $\tau_{\text{IMPS}}$ ) como función de la intensidad de la luz. El tiempo de transporte es mucho más rápido con el incremento de la intensidad de la luz como ha sido observado en estudios anteriores [16-18].

Los tiempo de transporte de las celdas sin óxido de aluminio y con 0,1wt.% de óxido de aluminio son muy parecidas, pero este se incrementa significativamente con celdas con mucho más óxido de aluminio. La figura se presenta en escalas logarítmicas.

El tiempo de transporte de los electrones en las celdas nanoestructuradas está directamente relacionado con la concentración de los electrones en la película, la cantidad de electrones acumulados fueron calculados a partir de la fotocorriente generada por la celda.

En la figura 3b se muestra la carga extraída en condiciones de corto circuito como función de la intensidad de la luz, la tendencia general es que la carga en la nanoestructura de  $\text{TiO}_2$  se incrementa con la intensidad de la luz, la carga extraída de la celda solar con 0,1wt.% de óxido de aluminio es sistemáticamente mas alta que la celda solar sin óxido de aluminio.

La Figura 3c muestra el tiempo de transporte del electrón como función de la carga extraída. El transporte de electrones es mucho más rápido cuando se tiene más carga acumulada, algo muy interesante es que el tiempo de transporte se incrementa en las celdas que tienen al óxido de aluminio comparadas con la celda que no tienen el aislante.



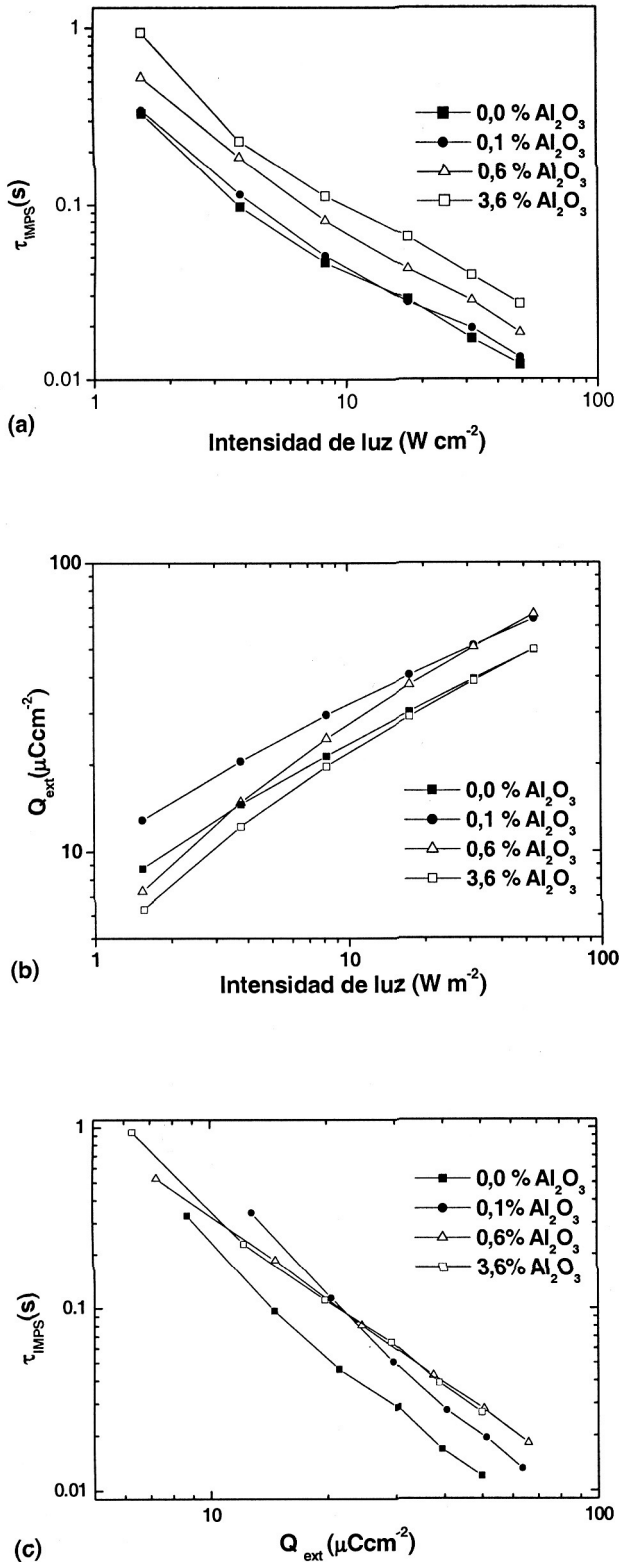
**Figura 2.** (a) Carga extraída como función del voltaje. (b) Tiempo de vida del electrón como función del voltaje. Las celdas solares fueron preparadas con diferentes cantidades de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

#### 4. Discusión

La discusión del presente trabajo estará direccionada al efecto del óxido de aluminio sobre el  $\text{TiO}_2$  en términos de la variación del *band gap* (energético) y propiedades de transporte (cinética).

#### Efectos de foto voltaje

El fotovoltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de la celda solar esta dada por la diferencia del *cuasi* nivel de Fermi de los electrones en el óxido metálico y el potencial del contraelectrodo el cual es igual al potencial redox del electrolito. El *cuasi* nivel de Fermi depende de la carga acumulada en el semiconductor y se iguala a la banda de conducción cuando la concentración de los electrones en la banda de conducción es alta. El potencial de la banda de conducción ( $V_{BC}$ ) depende en general de la carga superficial del óxido metálico. Se sabe que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es mucho más básico que el  $\text{TiO}_2$ , se puede esperar entonces un cambio negativo de  $V_{BC}$  en el caso que el óxido de aluminio modifique su superficie [10].



**Figura 3.** (a) Tiempo de transporte del electrón como función de la intensidad de luz, (b) carga extraída como función de la intensidad de luz y (c) tiempo de transporte del electrón como función de la carga extraída de la celda solar. Las celdas solares son preparadas con diferentes cantidades de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

La siguiente relación es válida:

$$V_{OC} = V_{BC} - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n_C}{N_C}\right), \quad (2)$$

donde  $kT$  es la energía térmica,  $e$  carga elemental,  $n_C$  es la concentración de electrones en la banda de conducción y  $N_C$  es la densidad de estados en la banda de conducción. Se puede notar que tanto el  $V_{OC}$  y  $V_{BC}$  están dados con respecto al potencial redox del electrolito y tiene valores negativos.

En la figura 2a los potenciales en circuito abierto de las celdas solares modificadas con óxido de aluminio están relacionados con la carga presente en el óxido metálico nanoestructurado, esto nos da un claro indicio del cambio de  $V_{CB}$  como función de la concentración del óxido de aluminio, para 0,6% y 3,6wt.% el óxido de aluminio varió  $V_{BC}$  en una dirección negativa comparada con la celda sin óxido aluminio, hay sin embargo un cambio hacia valores positivos de  $V_{BC}$  para 0,1% de óxido de aluminio, la adsorción de iones de aluminio hace que se incrementen los iones positivos en la interfase del  $\text{TiO}_2$  y el electrolito produciéndose entonces un cambio a valores positivo de  $V_{BC}$ .

Luego del sinterizado se podría esperar que ocurra un cambio hacia valores negativos debido a la presencia del óxido de aluminio, pero aparentemente el efecto de la adsorción de los iones se mantiene.

En la Figura 2(b) se muestran las medidas de tiempo de vida de los electrones en las películas en función del voltaje, se observa claramente que la película que contiene el óxido de aluminio tiene un efecto beneficioso, obteniéndose un tiempo de vida mayor del electrón, en general se nota que el tiempo de vida de los electrones es mayor en el voltaje en el cual trabaja la celda solar es decir cerca a  $-0,43\text{V}$ .

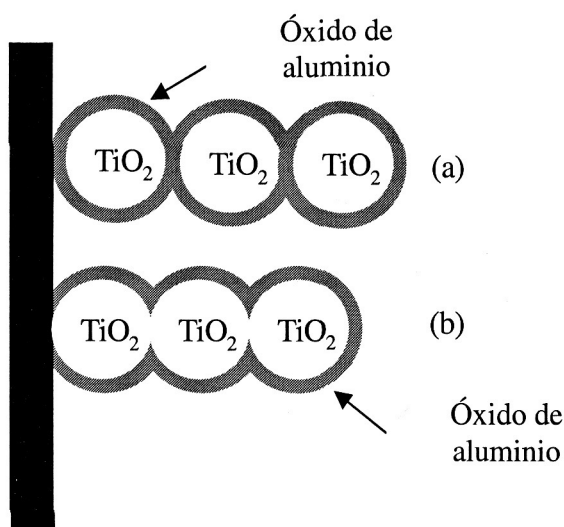
Un cambio negativo es observado en  $V_{BC}$  en las muestras de 0,6 y 3,6 wt. % de óxido de aluminio en las celdas solares comparadas con el blanco

El tiempo de transporte de electrones en el electrodo nanoestructurado de  $\text{TiO}_2$  es afectado por la adición del óxido de aluminio, esto se observa en la figura 3, en general las tendencias de las curvas son similares para todas las celdas:

El tiempo de transporte decrece y la carga acumulada en el electrodo nanoestructurado se incrementa cuando se incrementa la intensidad de la luz, esto es porque a diferentes intensidades se obtiene un diferente flujo de electrones inyectados y la fotocorriente de cortocircuito depende de la cantidad de óxido de aluminio que tiene la película de óxido de titanio, luego entonces es conveniente relacionar el tiempo de transporte del electrón con la cantidad de carga acumulada en la película nanoestructurada, esta relación se muestra en la figura 3c.

El efecto del óxido de aluminio puede ser claramente observada en esta figura: el óxido de aluminio incrementa el tiempo de transporte ( $\tau_{\text{IMPS}}$ ).

Una posible explicación es que los iones de aluminio están presentes en la frontera de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , esto podría ocasionar la formación de una barrera para el transporte del electrón tal como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Representación esquemática del recubrimiento de las partículas de  $\text{TiO}_2$  con óxido de aluminio. (a) y (b) formas diferentes de recubrimiento con óxido de aluminio.

## 5. Conclusiones

Las celdas solares sensibilizadas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por el método de compresión y modificadas con óxido de aluminio tienen una significativa mejora en la eficiencia de la celda solar comparadas con las celdas que no tenían el óxido de aluminio. El mejor resultado se obtuvo con las películas que contenían el 0,1 wt.% de óxido de aluminio usando a la sal nitrato de aluminio como fuente de obtención del óxido. Altas concentraciones de óxido de aluminio reducen la eficiencia de la celda.

El óxido de aluminio origina cambios en los potenciales de la banda de conducción, mejorando el tiempo de vida del electrón y haciendo que el tiempo de transporte del mismo en la celda sea más lento, esto es posiblemente a que se encuentra el óxido de aluminio entre las partículas interconectadas de  $\text{TiO}_2$ .

## Agradecimientos

Al International Programme in the Chemical Science IPICS-Suecia; por su apoyo económico para la realización del presente trabajo.

- O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.
- Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* 1995, 95, 49.
- Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 269.
- Lindström, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Lindquist, S.-E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A. *Nano Lett.* 2001, 1, 97.
- Lindström, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001, 145, 107.
- Tennakone, K.; Kottegoda, I. R. M.; De Silva, L. A. A.; Perera, V.P. S. *Semicond. Sci. Technol.* 1999, 14, 975.
- Kumara, G. R. R. A.; Tennakone, K.; Perera, V. P. S.; Konno, A.; Kaneko, S.; Okuya, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, 34, 868.
- Kay, A.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2930.
- Zaban, A.; Chen, S. G.; Cappel, S.; Gregg, B. A. *Chem. Commun.* 2000, 2231.
- Palomares E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Luz, T.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 475.
- Nanu, M.; Schoonman, J.; Goossens, A. *Adv. Mater.* 2004, 6 (5), 453.
- Alarcón H.; Hagfeldt A.; Mendoza P.; Gómez M.M.; Tecnia. 2004, 14 (1), 41.
- Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K.G. U. *Electrochem. Commun.* 2000, 2, 658.
- van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4292.
- Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 94911.
- Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humpry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- Boschloo, G.; Lindström, H.; Magnusson, E.; Holmberg, A.; Hagfeldt, A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2002, 148, 11.
- Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 949.