

CÉLULAS SOLARES CON ALTA EFICIENCIA BASADAS EN PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO NANOCRYSTALINO SENSIBILIZADO

M.M. Gómez^a, J. Lu^b, E. Olsson^b, A. Hagfeldt^c, and C.G. Granqvist^b

^aFacultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Lima, Perú

^bDepartamento de Ciencia de los Materiales, Laboratorio Ångström, Universidad de Uppsala, Uppsala, Sweden

^cDepartamento of Físico Química, Universidad de Uppsala, Uppsala, Sweden

RESUMEN

Las células solares nanocrystalinas sensibilizadas fueron preparadas con películas de óxido de titanio depositadas por "sputtering" que fueron sensibilizadas por medio de la absorción del colorante cis-ditiocianato-bis(2,2'-bipiridilo-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II). Después de un tratamiento con piridina, se alcanzó un valor de eficiencia solar de ~7% para una iluminación de 100W/m² – casi el mismo valor que alcanzan las células nanocrystalinas sensibilizadas convencionales preparadas de coloides. Estudios de microscopía de transmisión electrónica muestran una estructura peniforme columnar, y estudios de espectroscopía de masa de iones secundarios mostraron que la incorporación del colorante fue uniforme excepto en la parte menos porosa de la película, que es la que se encuentra mas cercana al sustrato.

ABSTRACT

Nanocrystalline solar cells were made by incorporation of cis-dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) into sputter deposited titanium oxide films. After a pyridine treatment, it was possible to achieve a photoelectric conversion efficiency as high as 7% for a solar intensity of 100W/m² – almost the same as for conventional nanocrystalline cells with colloidally prepared titanium oxide. Transmission electron microscopy indicated a parallel penniform microstructure, and secondary ion mass spectroscopy showed that the dye incorporation was uniform except in the bottom parts of the sputtered films where a decreased porosity seems to limit the penetration of the dye.

INTRODUCCION

Las células solares fotoelectroquímicas sensibilizadas producidas en base a películas de óxido de titanio nanocrystalino han sido ampliamente estudiadas en esta última década [1-4]. Muchos prototipos se han presentado, pero aún no se ha realizado ninguna producción a gran escala debido a que diversas dificultades aún no han sido solucionadas. Se ha dicho que una de las propiedades particulares mas importantes de las células solares nanocrystalinas basadas en coloides es que presentan una gran área interna que permite amplia interacción de la superficie del óxido de titanio con el colorante y el electrolito [5]. Estudios recientes que hemos realizado [6,7] demuestran que películas de óxido de titanio preparadas por la técnica de

"sputtering" presentan una eficiencia de ~ 4%, mostrando de esta manera que esta técnica – que destaca por su importancia en la preparación de películas delgadas a nivel industrial [8] – puede ser empleada para la preparación de este tipo de células nanocrystalinas sensibilizadas. La investigación que reportamos en esta publicación incluye resultados de eficiencia solar de ~ 7%. También presentamos estudios detallados de microscopía electrónica de transmisión que demuestran que la estructura de las películas de óxido de titanio poseen una estructura columnar peniforme, además estudios de espectroscopía de masas de iones secundarios muestran como se distribuye el colorante en la película.

CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Las películas de óxido de titanio se prepararon por la técnica de "sputtering" reactivo de corriente directa empleando un equipo tipo Balzers UTT 400 [9]. Para depositar las películas se utilizaron blancos de titanio metálico (99,9%), ubicados a 13 cm del sustrato empleando una geometría como la mostrada en la figura 1. Antes de iniciar el crecimiento de las películas la cámara fue evacuada a 10^{-7} Torr por una bomba turbo molecular. El crecimiento de la película se realizó en una atmósfera de Ar (99,998%) y O_2 (99,998%). La relación de O_2/Ar se mantuvo a 0,054 mediante controladores de flujo, la presión total del gas fue ~ 13 mTorr.

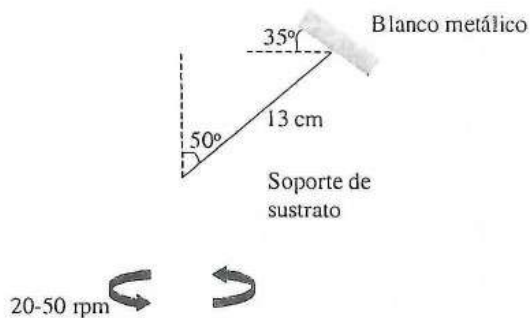


Fig. 1. Geometría del sistema de "sputtering" usando en el presente trabajo.

Durante el crecimiento de las películas el sustrato se rotó a 20 rpm. La corriente del blanco se mantuvo a 980 mA. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio pre-cubiertos de una capa conductora de $SnO_2:F$ ($8\Omega/\square$). El espesor de las películas se midió con un perfilómetro y la velocidad de crecimiento se calculó considerando el tiempo de depósito empleado, generalmente se obtuvo un valor de 0,4 nm/s. Durante el crecimiento de la película la temperatura del sustrato se mantuvo a $250^\circ C$ por medio de una resistencia. La estructura de acuerdo al estudio de rayos X muestran que las películas presentan óxido de titanio tipo rutilo [10].

Para los estudios de la sección transversal se empleó un microscopio electrónico de transmisión Jeol 2000 FX II (200 kV). La figura 2 muestra la sección transversal de una película de $8\ \mu m$ de espesor.

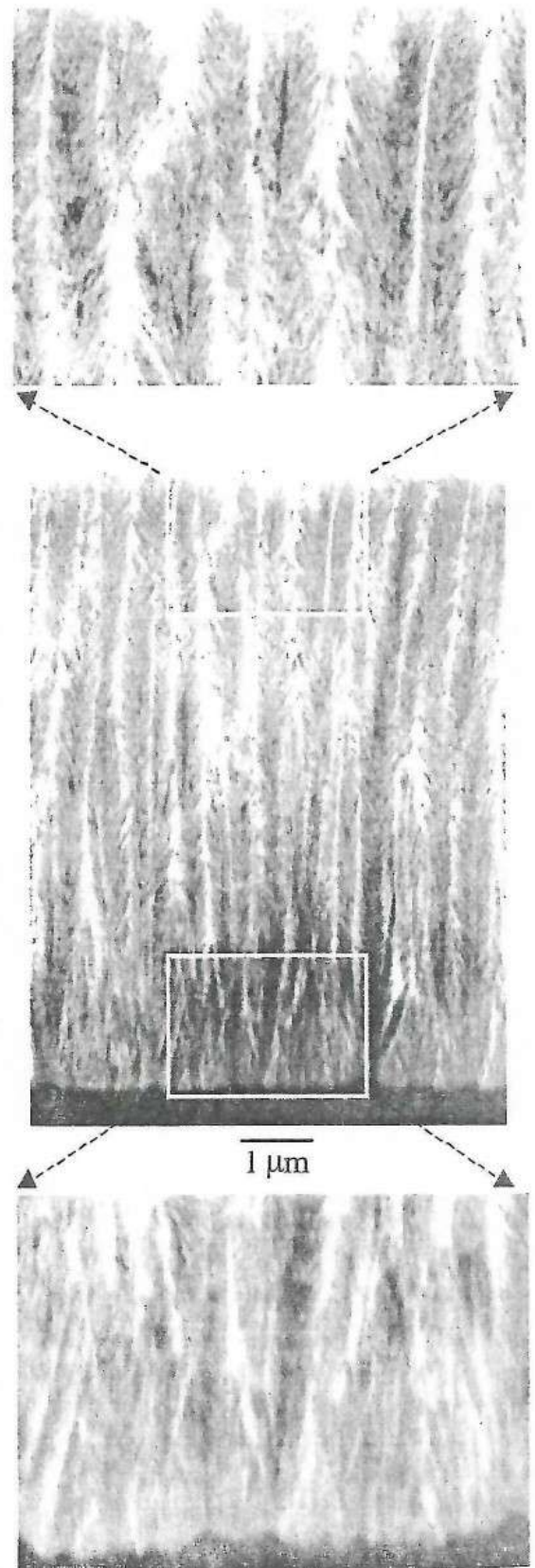


Fig 2.- Micrografía electrónica de transmisión de la sección transversal de una película de óxido de titanio de $8\ \mu m$ de espesor.

La micrográfica muestra claramente la estructura columnar peniforme que además se caracteriza por presentar continuidad sobre toda la sección transversal de la película. Las magnificaciones muestran que la estructura cerca al sustrato es mas densa que la estructura cercana a la superficie de la película.

MEDIDAS DE CELDA SOLAR

La sensibilización del óxido de titanio se realizó mediante la inmersión de la película en una solución de cis-ditiocianato-bis(2,2'-bipiridilo-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) en alcohol a una concentración de 5×10^4 M. El colorante se adquirió de la compañía Solaronix S.A. Suiza. Para sensibilizar las películas de óxido de titanio previamente se las sometió a un tratamiento térmico de 350°C durante 5 minutos para evitar la adsorción de humedad. Cuando la película aún se encontraba a 80°C se la sumergió a la solución del colorante. Luego la superficie de la película se la expuso a 4-ter-butyl piridina durante un par de minutos y luego se la secó con aire seco. Se conoce que este último tratamiento aumenta la eficiencia fotoeléctrica [11].

Las células solares están constituidas por tres componentes:

- película sensibilizada de óxido de titanio depositada sobre $\text{SnO}_2:\text{F}$,
- contra-electrodo conformado por un recubriendo conductor de $\text{SnO}_2:\text{F}$ platinizado con una solución de 5 mM de H_2PtCl_6 en isopropanol, y
- electrolito de $\text{LiI}/0,05 \text{ M I}_2$

El electrolito interacciona con toda la superficie de la película de óxido de titanio por medio de fuerzas capilares. El área activa de la película fue $0,3 \text{ cm}^2$. Los resultados obtenidos se compararon con los provenientes de una celda preparada a partir de una película de óxido de titanio obtenida por técnicas coloidales.

Para irradiar la celda se empleó una lámpara Light Drive 1000 (tipo 1400-E2/1) y un filtro de radiación infrarroja. Para registrar las características corriente-voltaje de las células, se varió un voltaje externo que compense el fotopotencial y se midió la fotocorriente. El máximo valor de la fotocorriente se obtuvo cuando ningún potencial fue aplicado a la celda. La adquisi-

ción de datos fue computarizada y se realizó en el entorno Labview. La eficiencia fotoeléctrica se calculó con relación al espectro solar después de calibrar la lámpara. La eficiencia como celda fotovoltaica se calculó de la expresión:

$$\eta = \frac{J_{cs} V_{ca} F}{P_{in}}$$

donde J_{cs} es la densidad de la fotocorriente, V_{ca} es el voltaje de circuito abierto, F es el factor llenado y P_{in} es la potencia de la radiación incidente [13]. La figura 3 muestra las características corriente-voltaje de células solares preparadas con películas de óxido de titanio de diferentes espesores depositadas por "sputtering". Los valores de la eficiencia solar, el factor de llenado, el voltaje de circuito abierto y la fotocorriente de las curvas presentadas en la figura 3 se muestran en la tabla 1.

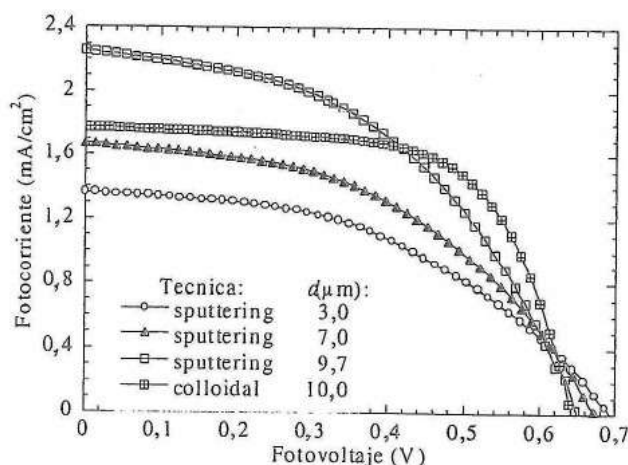


Fig 3. Características de voltaje-corriente de células solares basadas de películas de óxido de titanio de diferentes espesores preparadas por las técnicas indicadas.

Se observa que la eficiencia fotoeléctrica aumenta con el espesor de la película y que el máximo valor alcanzado es de 6,9%. Para comparar estos resultados, además se presentan las características de una celda solar preparada a partir de una película de óxido

de titanio obtenido por técnicas coloidales. La tabla también presenta la información correspondiente a esta celda.

Tabla 1. Parámetros de células solares, para películas de óxido de titanio de diferentes espesores preparadas por diferentes técnicas

Film dep.	d (μm)	η (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)
S	3,0	4,4	0,46	0,70	1,36
S	7,0	5,3	0,46	0,69	1,68
S	9,7	6,9	0,46	0,67	2,27
C	10,0	7,4	0,65	0,65	1,78

Se pueden hacer dos observaciones saltantes, primero, la eficiencia de las células constituidas por películas de óxido de titanio preparadas por diferentes técnicas brinda valores similares, y segundo la fotocorriente de la celda a base de óxido de titanio depositado por "sputtering" es mayor que el valor alcanzado por la celda a base de óxido de titanio preparado por técnicas coloidales. Por otro lado es importante mencionar que el factor de llenado para la celda a base del óxido de titanio coloidal presenta el valor más alto en la tabla 1. Este último efecto puede asociarse con problemas de transporte del electrolito.

EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DEL COLORANTE MEDIDA POR ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS.

Para estudiar la distribución del colorante en el espesor de la película se empleó espectroscopía de masas de iones secundarios. Con tal fin se analizaron los iones ^{102}Ru y ^{104}Ru utilizando ^{49}Ti como referencia. Para las medidas se empleó un equipo CAMECA-IMS 3f y un haz primario constituido por iones de oxígeno a una corriente de 200 nA con un diámetro de 50 μm . El haz primario se barrió sobre un área de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$, mientras los iones secundarios se detectaron sólo

en un área de 50 μm .

La profundidad de la zona erosionada se determinó por medio de un perfilómetro. Para la cuantificación de rutenio se prepararon muestras de calibración con una relación de Ru/Ti conocidas. La curva obtenida se muestra en la figura 4.

La figura 5 la distribución en profundidad de las cuatro películas presentadas en la figura. La película de 9,7- μm preparada por "sputtering" presenta una disminución notoria del Ru después de 7 μm . Una tendencia similar se observa para la película de 7 μm , mientras la película de 3 μm presenta una distribución más uniforme. Por otro lado la película de 10 μm preparada por técnicas coloidales, muestra una distribución uniforme del colorante en todo su espesor.

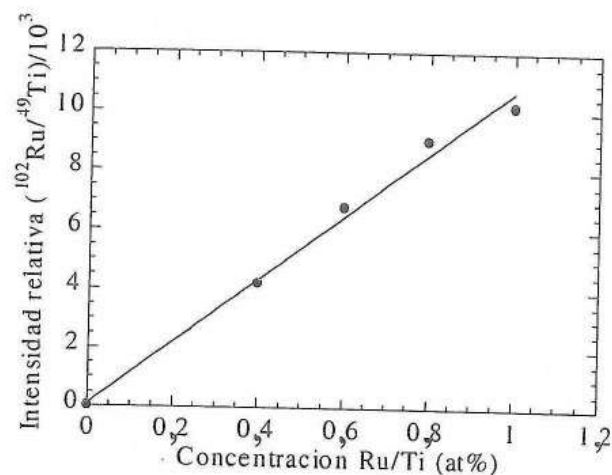


Fig. 4. Curva de calibración para las medidas de espectroscopía de masas de iones secundarios.

El valor de la proporción Ru/Ti para cada película fue promediado sobre todo su espesor y este valor fue comparado con la curva de calibración para obtener la cuantificación de absoluta del colorante en las películas. Los resultados de este cálculo se presentan en la tabla I, se observa que la cantidad de colorante:

- aumenta con el espesor de la película y
- disminuye en la película de la superficie hacia la parte de la película en contacto con el contacto posterior

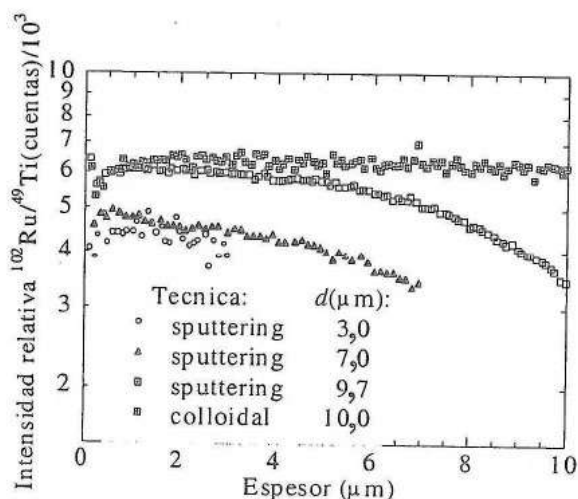


Fig. 5 Datos de espectroscopía de masas de iones secundarios reportando la relación de Ru/Ti en películas de óxido de titanio sensibilizado con diferentes espesores.

La disminución de la cantidad de colorante cerca del sustrato puede estar conectada con la disminución de porosidad de la película en esta zona.

CONCLUSIONES

Células solares producidas a partir de películas de óxido de titanio presentan una estructura columnar con el tipo peniforme. Después de que las películas fueron sensibilizadas y tratadas con piridina se alcanzó una eficiencia de ~7% - que es un valor similar al alcanzado por las células preparadas a base de películas de óxido de titanio crecido por técnicas coloidales. El máximo valor de la fotocorriente se alcanzó con la película preparada por "sputtering". Las medidas de espectroscopía de masas de ion secundario mostraron que la incorporación del colorante es aceptablemente uniforme excepto cerca del contacto posterior donde la estructura mas compacta limita la incorporación del colorante.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer al Dr. Ulf Sodervall de la Universidad de Gotemburgo por su ayuda para obtener las medidas de espectroscopía de masas de iones secundarios. Uno de nosotros (M.G.) desea agradecer al programa Internacional de la Universidad de Uppsala por la beca de estudios en Suecia y a la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima) por otorgarme la licen-

cia correspondiente. El trabajo fue soportado por el Centro Solar del Ångström, auspiciado por la Fundación para la Investigación de Estrategia Ambiental y la Administración Nacional de Energía de Suecia.

REFERENCIAS

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
2. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature* 395 (1998) 583.
3. F. Pichot and B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6.
4. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
5. H. Lindström, H. Rensmo, S. Södergren, A. Solbrand, and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3084.
6. M. Gómez, J. Rodríguez, S. Tingry, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, and C. G. Granqvist, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 59 (1999) 277.
7. M. Gómez, E. Magnusson, E. Olsson, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, and C. G. Granqvist, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 62 (2000) 259.
8. K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition: Principles, Technology and Applications* (Noyes, Park Ridge, USA, 1992).
9. D. Le Bellac, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 6145.
10. J. Rodriguez, M. Gomez, S.-E. Lindquist, and C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* 360 (2000) 250.
11. S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 2576.
12. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
13. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981)