

# PROPIEDADES ÓPTICAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO MESOPOROSO Y NANOCRISTALINO OBTENIDO CON LA TÉCNICA DE *DOCTOR BLADE*

## OPTICAL PROPERTIES OF MESOPOROUS AND NANOCRYSTALLINE TITANIUM DIOXIDE OBTAINED USING *DOCTOR BLADE* TECHNIQUE

K. PADRÓN<sup>a</sup>, B. GONZÁLEZ<sup>b</sup>, F. FORCADE<sup>b</sup>, I. ZUMETA<sup>c</sup> y E. VIGIL<sup>ab†</sup>

a) Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba; evigil@fisica.uh.cu

b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE-UH), Universidad de La Habana, Cuba

c) Univ. Autónoma de México, UNAM.

† autor para la correspondencia

Recibido 8/4/2015; Aceptado 21/7/2015

Se analizan propiedades ópticas de películas del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) nanocrystalino y mesoporoso obtenido utilizando la técnica de "doctor blade". Las películas de este material se utilizan tanto en distintos tipos de celdas solares sensibilizadas como en las recientes y novedosas celdas solares de perovskita. Se reportan y comparan los espectros de transmitancia, así como los de reflexión difusa de diferentes películas depositadas sobre vidrio óptico. A partir de los espectros de transmitancia se determina el índice de refracción utilizando el método de Swanepoel en el rango espectral 600 – 800nm. Se argumenta la factibilidad de hallar la dependencia espectral de un coeficiente de absorción efectivo para el  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, el cual es reportado. Se discute la utilización de las constantes ópticas halladas para determinar el espesor de películas de  $\text{TiO}_2$  similares a las estudiadas.

The optical properties of nanocrystalline and mesoporous titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) layers, obtained using the "doctor blade" technique, are analyzed. These layers are used in different sensitized solar cell types, as well as, in the novel perovskite solar cells. Transmittance and diffused reflection spectra of different layers deposited on optical glass are reported and compared. Using Swanepoel method, the refractive index is determined in the 600-800 spectral range from transmittance spectra. Feasibility of obtaining the spectral dependence of an effective absorption coefficient for mesoporous  $\text{TiO}_2$  is discussed and the spectra are reported. The use of the obtained optical constants to find the thickness of  $\text{TiO}_2$  films, similar to those studied, is discussed.

PACS: optical properties of specific thin films, 78.66.-w; thin film thickness, 68.55.jd; absorption and reflection spectra of semiconductors, 78.40.Fy

### I. INTRODUCCIÓN

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. Las celdas solares para la obtención de energía renovable constituyen un elemento clave en los sistemas fotovoltaicos y son intensamente investigadas. Como caso especial de estas se encuentran las celdas solares fotoelectroquímicas. Estas celdas basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito. Las características del  $\text{TiO}_2$  lo han hecho el semiconductor más ampliamente utilizado en el diseño de celdas fotoelectroquímicas tipo Grätzel llamadas celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) [1].

Estas son ampliamente estudiadas en la actualidad, con variadas y múltiples aplicaciones potenciales. Una de las propiedades más ventajosas del  $\text{TiO}_2$  es la gran resistencia que presenta a la corrosión o descomposición en presencia de reacciones químicas [2]. El  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino resulta además un material muy barato y fácil de adquirir. La

tecnología necesaria para preparar películas de  $\text{TiO}_2$  para las celdas solares mencionadas es relativamente simple [3].

En el presente trabajo se estudian las propiedades ópticas del  $\text{TiO}_2$  mesoporoso obtenido por la técnica de "doctor blade" a partir del polvo nanocrystalino Degussa P25, extensamente utilizado en la fabricación de DSSC. Las películas así obtenidas son utilizadas en las DSSC [4], así como en las muy recientes celdas solares de perovskita [5].

Es conocido que las constantes ópticas de las películas de  $\text{TiO}_2$  dependen de la técnica de crecimiento empleada debido a las inhomogeneidades en la densidad [6, 7], así como la porosidad, [8, 9]. No se han encontrado reportes de las constantes ópticas de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas con la técnica de "doctor blade".

En los siguientes epígrafes se reportan y comparan los espectros de transmitancia, así como los de reflexión difusa, de diferentes películas depositadas sobre vidrio óptico. A partir de los espectros de transmitancia se determina el índice de refracción utilizando el método de Swanepoel en el rango espectral 600 – 800 nm. Se discute la conveniencia y factibilidad de hallar la dependencia espectral de un coeficiente de absorción efectivo, el cual

es reportado. Se argumenta que estos resultados pueden servir para determinar el espesor de estas películas de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso y nanocrystalino; el cual es hallado tradicionalmente utilizando perfilometría o microscopía electrónica de barrido de la sección transversal. Conocer el espesor de esta película es esencial para el análisis del comportamiento y funcionamiento de las estructuras y dispositivos que se fabriquen.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II.1. Obtención de las películas de $\text{TiO}_2$

Todas las películas de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado obtenidas en este trabajo fueron depositadas empleando como substratos vidrio óptico transparente (*soda lime glass*). La limpieza de los substratos se realizó primeramente con agua destilada en un baño de ultrasonido, seguido por acetona y/o etanol en sendos baños. Finalmente, se enjuagan con agua destilada.

Para preparar la suspensión coloidal acuosa se usó el polvo nanocrystalino de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Se siguió el procedimiento descrito en la referencia [10] utilizando acetilacetona y Tritón X-100. La acetilacetona impide, o al menos dificulta, la agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en la mezcla. El Tritón X-100 es una sustancia tensoactiva que favorece la mojadura del substrato por la suspensión coloidal de  $\text{TiO}_2$ .

La suspensión coloidal de color blanco se aplica utilizando la técnica de "doctor blade" (paleta del doctor). Esta se esparce sobre el substrato con una especie de rodillo o paleta, de ahí el nombre de la técnica.

Para aplicar la suspensión, los vidrios utilizados como substratos se fijan con cinta adhesiva a lo largo de dos bordes paralelos. En el borde superior se dejan caer algunas gotas de la suspensión para luego esparcirlas homogéneamente por la superficie del vidrio con ayuda de la "paleta". De esta forma, las cintas adhesivas delimitan el espesor de la película de  $\text{TiO}_2$ . Con este método se pueden obtener espesores mayores para las celdas solares sensibilizadas utilizando dos espesores de cinta adhesiva y/o repitiendo el proceso.

Las películas se dejan secar al aire antes de retirar las cintas adhesivas. Después se someten a un tratamiento térmico en aire a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora. Todas las muestras analizadas se obtuvieron siguiendo exactamente el mismo procedimiento. Las dimensiones de las muestras analizadas son aproximadamente de  $2\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}^2$ .

### II.2. Medición de la transmitancia espectral

Las mediciones de transmitancia,  $T$ , se realizaron en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 800 nm utilizando un espectrómetro UV-visible Ultrospec, modelo 2100 Pro. Para obtener el espectro de la película de  $\text{TiO}_2$  se utilizó como blanco el vidrio empleado como substrato.

### II.3. Medición de la transmitancia espectral

La dependencia espectral de la reflexión difusa fue obtenida en un espectrofotómetro Cary-5E Varian, auxiliado por la esfera de integración correspondiente. El intervalo de longitudes de onda registrado fue de 300 a 800 nm.

### II.4. Medición de los espesores

Las muestras estudiadas en este trabajo fueron medidas en varios puntos por perfilometría con un equipo Dektak 150. Esta información se utiliza no solo para caracterizar el espesor de las capas sino también su variación.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### III.1. Espesor de las muestras medidas por perfilometría

Las muestras fueron medidas a lo largo de tres direcciones paralelas para caracterizar las variaciones en el área de la muestra. El valor dado para cada posición en la Tabla 1 es el promedio dado por el equipo, del valor a lo largo de esa dirección. Se exceptúan las muestras G9 que fueron medidas a lo largo de dos direcciones en lugar de tres. Todos los valores aparecen con solo dos cifras significativas debido a la superficie rugosa de las muestras. Las desviaciones estándar que caracterizan la rugosidad de las muestras dadas por el perfilómetro inteligente Dektak 150 fueron menores que  $0.05\text{ }\mu\text{m}$ .

Tabla 1. Espesores de las películas.

	Espesor ( $\mu\text{m}$ )			Valor medio ( $\mu\text{m}$ )
M2-2	3.6	3.5	3.6	3.6
M2-6	4.0	4.0	4.2	4.1
M3-2	3.2	3.0	3.3	3.2
M3-6	3.3	3.3	3.3	3.3
G9-1	3.1	2.9		3.0
G9-2	3.10	2.9		2.9
G9-3	3.1	3.0		3.1
G9-4	2.9	3.3		3.1

El valor medio de las ocho películas en la Tabla 1 es  $3.304\text{ }\mu\text{m}$ . Si no se considera la película M2-6, el valor medio de las siete restantes en la Tabla 1 es  $3.202\text{ }\mu\text{m}$ . Estos resultados indican la necesidad de medir el espesor de cada película obtenida utilizando "doctor blade" cuando el experimento realizado requiera dicho valor.

### III.2. Transmitancia óptica

En la figura 1 se presenta la dependencia espectral del  $\log(1/T)$  correspondiente a las diferentes muestras. Este disminuye más rápidamente en la región de fotones con mayor energía (menores longitudes de onda). Esta es la zona donde el  $\text{TiO}_2$  absorbe, o sea, su borde de absorción; definido por el valor de su banda prohibida o gap,  $E_g$  (para la anatasa y rutilo,  $E_g = 3.2\text{ eV}$  (387 nm) y  $E_g = 3.0\text{ eV}$  (413 nm), respectivamente). Para las mayores longitudes de onda,

donde el  $\text{TiO}_2$  no absorbe, la disminución más lenta se puede explicar por la pérdida de la intensidad transmitida debida a la dispersión de la luz. Esto indica que la desagregación del polvo nanocrystalino no fue óptima.

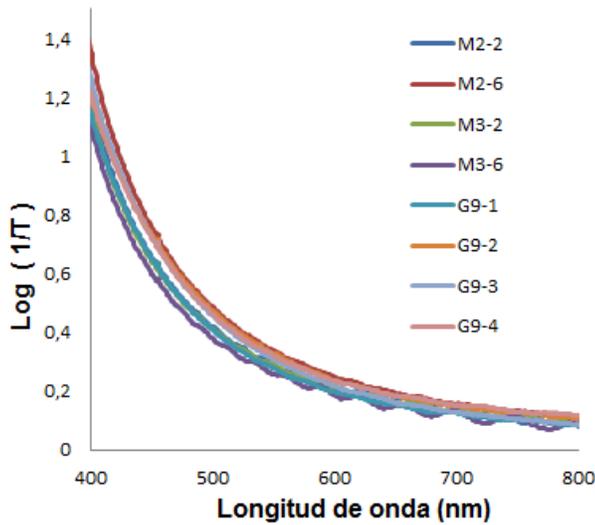


Figura 1. Dependencia espectral del  $\log(1/T)$ .

Las variaciones de las curvas en la figura 1 muestran que, como es conocido, el fenómeno de absorción depende más fuertemente con la longitud de onda que el de dispersión.

### III.3. Dependencia espectral de la reflexión difusa

En la figura 2 se observan los espectros de reflectividad difusa de las películas estudiadas.

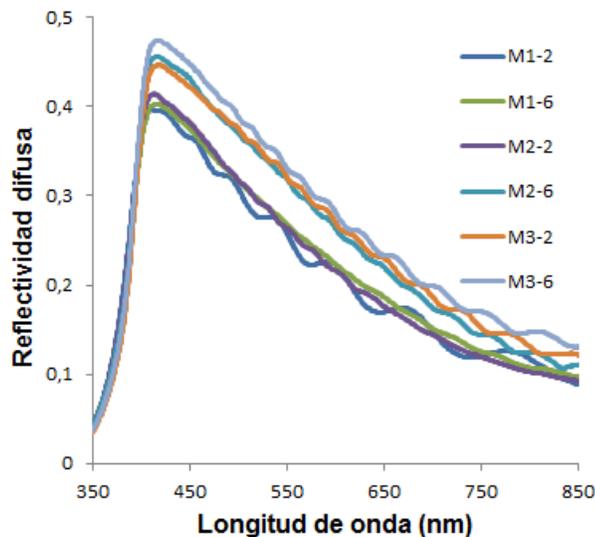


Figura 2. Dependencia espectral de la reflexión difusa.

En el rango de las menores longitudes de onda (mayores energías) la reflexión difusa disminuye con el aumento de la

energía de los fotones. Es este el rango en que la variación de la transmitancia está determinada fundamentalmente por la absorción del  $\text{TiO}_2$  como se vio en la figura 1.

En el rango de las mayores longitudes de onda, donde el  $\text{TiO}_2$  no absorbe, la reflexión difusa está determinada por las reflexiones múltiples en los nanocristales y muestra la esperada tendencia decreciente con la longitud de onda. Se pueden observar máximos y mínimos de interferencia por ser la muestra una película delgada.

### III.4. Determinación del coeficiente de absorción efectivo

La atenuación de una onda electromagnética en un medio es en general una función exponencial del coeficiente de absorción. Sin considerar la dispersión de la luz en la superficie y en el volumen, la intensidad de la onda a la distancia  $t$  de la superficie por donde incidió la radiación (espesor de la muestra cuando se mide transmitancia) está dada por la conocida expresión:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha t} \quad (1)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente y  $\alpha$  el coeficiente de absorción dependiente de la longitud de onda. De la expresión 1 se obtiene:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{t} \left[ \ln \left( \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) \right] \quad (2)$$

Con la expresión 2, utilizando el espesor de las muestras en la Tabla 1 y el espectro de  $\log(1/T)$ , se determinó la dependencia espectral del coeficiente de absorción efectivo que se muestra en la figura 3. No es el coeficiente de absorción real porque está involucrado también el fenómeno de dispersión de la luz.

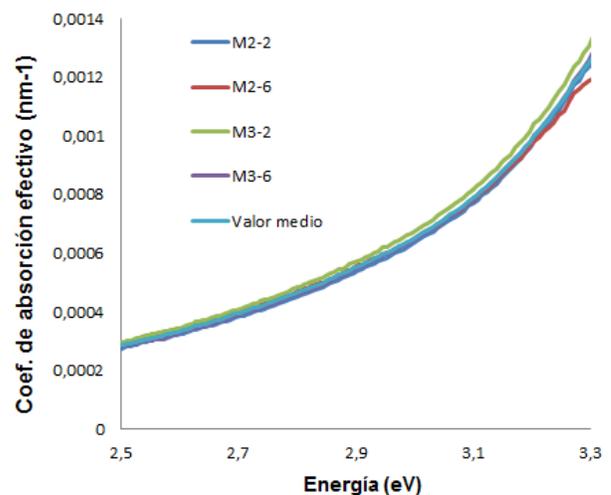


Figura 3. Coeficiente de absorción efectivo.

Se encontró coincidencia aceptable entre los coeficientes de absorción de cada muestra. Promediando los coeficientes de

absorción para cada muestra, se determinó un coeficiente de absorción efectivo característico de las muestras de TiO<sub>2</sub> fabricadas según la técnica descrita en el rango espectral de 360 a 490 nm; donde predomina la absorción óptica (figura 3).

### III.5. Obtención del índice de refracción de las muestras.

Los efectos de la interferencia se observan en materiales transparentes y también pueden ocurrir para zonas del espectro con poca absorción. La interferencia en películas delgadas, a partir de la cual se obtiene el patrón de máximos y mínimos de interferencia en el espectro de transmitancia de nuestras mediciones, es debida a la discontinuidad del índice de refracción en las dos fronteras: vidrio – película de TiO<sub>2</sub> y película de TiO<sub>2</sub> – aire. En la figura 1 se observan estos patrones en la mayoría de las muestras (M2-2, M3-3, G9-1, G9-4 y M3-6). Según el método de Swanepoel, el índice de refracción de la capa se puede obtener de estos máximos y mínimos en la zona donde no hay absorción o también, si esta es muy débil.

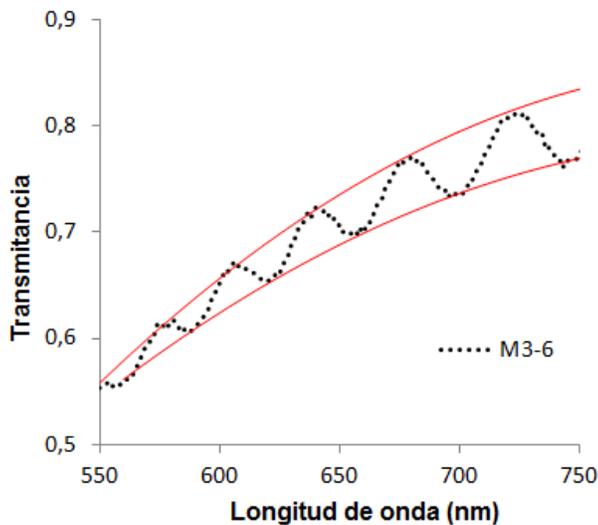


Figura 4. Espectro de transmitancia de la película M3-6 de TiO<sub>2</sub> ilustrando máximos y mínimos de interferencia. Se muestran las envolventes  $T_M$  y  $T_m$  de los máximos y mínimos de interferencia, respectivamente, [11].

La transmitancia  $T$  para el caso de la figura 4 es función de la longitud de onda; del índice de refracción del vidrio,  $s$ , del índice de refracción de la película porosa de TiO<sub>2</sub>,  $n$ , y de su coeficiente de absorción,  $\alpha$  [11].

Los extremos de las franjas de interferencia se pueden expresar mediante dos funciones  $T_M$  y  $T_m$  que son consideradas funciones continuas de  $\lambda$  y que corresponden a las envolventes de los máximos de interferencia ( $T_M$ ) y de los mínimos ( $T_m$ ) [11]. En la figura 4 se ilustran estas envolventes  $T_M$  y  $T_m$ . Swanepoel obtiene expresiones que permiten calcular el índice de refracción de las muestras en función de  $\lambda$  a partir de  $T_M$  y  $T_m$  [11]:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}}, \quad (3)$$

donde:

$$n = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{1}. \quad (4)$$

Utilizando los espectros de transmitancia que presentan un patrón de interferencia en la figura 1 y considerando el valor del índice de refracción del vidrio soda lime,  $s = 1.51$ , se determinó el índice de refracción de las muestras en función de la longitud de onda. Se trabajó en el rango de 600 – 800nm utilizando la expresiones 3 y 4 donde las funciones  $T_M(\lambda)$  y  $T_m(\lambda)$  se obtuvieron a partir de un ajuste cuadrático de los valores de máximos y mínimos de interferencia respectivamente. La figura 5 muestra la dependencia, casi constante, del índice de refracción con la longitud de onda para cada muestra en el rango espectral de 600 – 800 nm. Las diferencias para las distintas muestras están dentro de las incertidumbres según el método seguido para hallar el índice de refracción. Se muestra además, la dependencia del valor medio hallada a partir de los valores de todas las muestras.

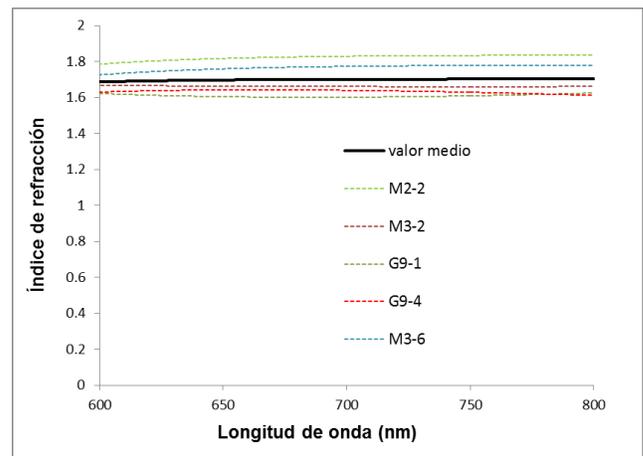


Figura 5. Índice de refracción en función de la longitud de onda de diferentes muestras de TiO<sub>2</sub> y su valor medio.

El valor medio resultante varía de 1.690.07 en 600 nm a 1.700.09 en 800 nm. El que este valor sea prácticamente constante en este rango espectral estrecho coincide con lo reportado por D. Bhattacharyya y colaboradores [7] y por El-Nahass y colaboradores [9]. El-Nahass y colaboradores [9] afirman que el valor constante del índice de refracción,  $n = 1.66$ , por ellos obtenido en el rango de 600-800 nm, es el menor valor reportado para TiO<sub>2</sub> mesoporoso.

### III.6. Aplicaciones de las propiedades ópticas en el cálculo del espesor de las muestras.

El espesor de películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> obtenidas según la técnica de “doctor blade” descrita, se puede calcular utilizando el índice de refracción medio hallado. La variación muy lenta, prácticamente constante, de los valores de  $n$  dados en la figura 5 permite considerar constante el valor del índice de refracción para puntos extremos en el rango de 600 a 800

nm,  $n = 1.70$ . Con este es posible hallar el espesor de la película utilizando las expresiones:

$$nd = 2s \frac{m\lambda}{2} \quad (5)$$

$$nd = 2s \frac{(m+1)\lambda}{4} \quad (6)$$

Las cuales corresponden a las condiciones de máximos y mínimos de interferencia, respectivamente.

De estas expresiones, es posible hallar  $m$  dado que para los puntos extremos contiguos del mismo tipo la diferencia en  $m$  es de 1. Por ejemplo, en la expresión 5 el orden de interferencia  $m$  está dado por:

$$m = 2s \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (7)$$

donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son longitudes de ondas de dos máximos adyacentes ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ). Con la técnica no invasiva propuesta para determinar el espesor de las capas mesoporosas obtenidas con la técnica de “doctor blade” que se emplea en el presente trabajo, con el valor  $n = 1.7 \pm 0.1$  y una incertidumbre de 10 nm en la posición de los puntos extremos (incertidumbres ambas relativamente grandes), se obtendría un valor del espesor con una incertidumbre menor que el 8%.

Cuando los espectros de transmitancia no muestran máximos y mínimos de interferencia en la zona donde el TiO<sub>2</sub> no absorbe la luz, esto puede deberse a la existencia de aglomerados de nanocristales que la dispersan. Por lo tanto, la aparición de los máximos y mínimos es deseable al indicar que fue efectiva la desagregación del polvo nanocristalino utilizado para hacer la suspensión coloidal. No obstante, si no aparecieran, es posible también estimar el espesor de la película utilizando el espectro del coeficiente de absorción efectivo  $\alpha(\lambda)$  hallado (figura 3) y la siguiente expresión:

$$t = 2s \frac{1}{\alpha(\lambda)} \left[ \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \right] \quad (8)$$

Esta se aplica en el borde de absorción, o sea, en el intervalo de 2.5 a 3.3 eV (380 a 500 nm), aproximadamente.

Se debe destacar que la medición del espectro de transmitancia, del cual es posible determinar el espesor de la película, es una medición no destructiva y simple, que puede ser introducida fácilmente como control de las películas fabricadas.

#### IV. CONCLUSIONES

Se han analizado las propiedades ópticas de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> que se obtienen utilizando el polvo

Degussa P25 y la técnica de “doctor blade”. A partir de los picos de interferencia en los espectros de transmitancia de diferentes muestras en el rango de 600 a 800 nm, utilizando el método de Swanapoel, se obtuvo el índice de refracción promedio de las películas. Este varía poco en este rango ( $1.69 \pm 0.07$  en 600 nm a  $1.70 \pm 0.09$  en 800 nm). Se obtuvo un coeficiente de absorción espectral efectivo en el llamado borde de absorción que varía de  $0.0003 \text{ nm}^{-1}$  en 2.5 eV a  $0.001 \text{ nm}^{-1}$  en 3.3 eV. Tanto el índice de refracción como el coeficiente de absorción efectivo hallados pueden utilizarse para calcular los espesores de este tipo de muestra.

#### REFERENCES

- [1] J. K Lee, M. Yang, Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells, *Materials Science and Engineering B* 176,1142 (2011).
- [2] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Photo-electrochemical properties of the TiO<sub>2</sub>-Pt system in aqueous solutions, *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 19 (2002).
- [3] G. P. Smestad, Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 55, 157 (1998)
- [4] H. M. Upadhyaya, S. Senthilarasu, M. H. Hsuy, D. K. Kumar, Recent progress and the status of dye-sensitized solar cell (DSSC) technology with state-of-the-art conversion efficiencies, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 119, 291 (2013).
- [5] N. G. Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Materials Today*. 18, 65 (2015).
- [6] A. Kasikov, J. Aarik, H. Mandar, M. Moppel, M. Pars y T. Uustare, Refractive index gradients in TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 54 (2006).
- [7] D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, S. Thakur y N.C. Das, Spectroscopic ellipsometry of TiO<sub>2</sub> layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation, *Thin Solid Films* 360, 96 (2000).
- [8] P. Sudhagar, R. Sathyamoorthy y S. Chandramohan, Influence of porous morphology on optical dispersion properties of template free mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) films, *Appl. Surf. Sc.* 254, 1919 (2008).
- [9] M. M. El-Nahass, M. H. Ali y A. El-Denglawey, “Structural and optical properties of nano-spin coated sol-gel porous TiO<sub>2</sub> films”, *Trans. Nonferrous Metals*. 22, 3003 (2012).
- [10] G.P. Smestad y M. Gratzel, Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *J. Chem. Educ.* 75, 752 (1998).
- [11] R. Swanapoel., “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silico”, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983).