

Novedoso fotodetector selectivo al ultravioleta basado en dióxido de titanio nanocristalino

*F. Forcade¹, B. González¹, L. Curbelo², M. L. Maqueda^{1,2}, E. Vigil^{1,2}
J. R. Jennings³, H. Dunn³, H. Wang³, L. M. Peter³*

¹ Materials Science and Technology Institute, Univ. of La Habana (IMRE-U:H.) evigil@fisica.uh.cu

² Physics Faculty, Univ. of La Habana

³ Chemistry Dept., Bath University, U.K.

RESUMEN

Las potencialidades como sensor selectivo de ultravioleta (UV) de una celda fotoelectroquímica sellada basada en TiO_2 nanocristalino son estudiadas. La componente ultravioleta del espectro solar origina afectaciones en la piel y otras enfermedades; además de provocar limitaciones al desarrollo de los animales y plantas. El incremento de la radiación UV exige el uso de sensores para este rango espectral. El TiO_2 nanocristalino es un material barato, inocuo y muy estable; actualmente estudiado intensamente debido a sus aplicaciones en celdas solares sensibilizadas.

Se describen la obtención y estructura de los dispositivos y se estudian dos tipos de fotodetectores con diferentes estructuras de capas. Para ello se analizan parámetros característicos del fotodetector tales como la sensibilidad espectral, la eficiencia cuántica externa, la dependencia de la fotocorriente vs la intensidad luminosa y la curva volt-ampérica en oscuridad e iluminada. Los valores de sensibilidad obtenidos y la dependencia lineal de la fotocorriente con la intensidad incidente, unidos a su bajo costo, confieren buenas perspectivas para el desarrollo de este tipo de sensor.

Palabras Clave: celda fotoelectroquímica, fotodetector UV, TiO_2 nanocristalino,

Title: Novel Ultraviolet Selective Photodetector Based on Nanocrystalline Titanium Dioxide

ABSTRACT

Potentialities as ultraviolet (UV) selective sensor of a sealed two-electrode photoelectrochemical cell based on nanocrystalline TiO_2 are analyzed. The UV component of solar light is responsible for a number of skin disorders and other diseases. An inexpensive and simple UV sensor would be convenient to measure the UV intensity been exposed to. Nanocrystalline TiO_2 is a rather inexpensive material, innocuous and very stable which is intensively studied at the present moment because of its possible applications in dye-sensitized solar cells.

The method for obtaining the sensor and its structure are described. Two different TiO_2 layer device structures are studied. Important parameters, such as, spectral response, external quantum efficiency, current vs light intensity and current-voltage curve are presented. Results show prospectives for the implementation of this type of sensor.

Key words: UV photodetector, nanocrystalline TiO_2 , photoelectrochemical cell.

INTRODUCCIÓN

La disminución de la capa de ozono en la atmósfera terrestre constituye uno de los problemas ambientales más importantes que afronta el Planeta. La capa de ozono evita que la radiación ultravioleta (UV), componente de la radiación solar, llegue a la Tierra. La radiación UV del espectro solar causa afectaciones diversas en la visión, en la piel y en el sistema inmunológico de los humanos; además de provocar limitaciones al desarrollo de los animales y plantas. El incremento de la radiación UV, exige el uso frecuente de sensores para este rango espectral. Hoy en día en algunos países son usados sistemas de UV para alertar a

la población de los niveles de radiación solar dañina. A nivel mundial se trabaja en el desarrollo de sensores selectivos de UV [1]-[2]. Para popularizar la medición de la intensidad de UV sería conveniente el empleo de un dispositivo sencillo y poco costoso. El TiO_2 nanocristalino es un material abundante, inocuo, muy estable, y actualmente estudiado intensamente debido a sus aplicaciones en celdas solares sensibilizadas (DSSC) y otras. La celda solar DSSC (dye sensitized solar cell) es un tipo de celda solar muy investigada actualmente [3]. Su principio de funcionamiento, no completamente claro aún, se basa en la

difusión de portadores mayoritarios debido al gradiente de concentración de los mismos que la luz genera y a las posiciones relativas de los niveles energéticos en los distintos componentes de esta celda solar. En ella nanocristales de TiO_2 sensibilizados con un colorante están rodeados de un electrolito, constituyendo una especie de heterounión semiconductor-electrolito; no plana, sino tridimensional. Sin embargo, debido a las dimensiones nanométricas, no presentan una zona con campo eléctrico en la unión o juntura que en las celdas solares tradicionales es el responsable de separar a los portadores de carga. Posee las ventajas de ser poco costosa y su tecnología asequible. Basado en estas DSSC se propone el sensor de UV que se presenta. Es similar a una DSSC pero el TiO_2 no está sensibilizado y solamente absorbe en el rango ultravioleta. Hasta donde conocemos, este sensor de UV no ha sido anteriormente reportado.

Por otra parte, recientemente hemos desarrollado una técnica simple y poco costosa para la deposición de capas de TiO_2 nanoestructurado utilizando baño químico activado por microondas (MW-CBD). Las capas obtenidas por este método tienen alta transparencia; además se adhieren perfectamente al sustrato [4]-[6]. Las películas así obtenidas se utilizan en el presente trabajo debajo de la capa porosa de TiO_2 con el objetivo de mejorar el contacto eléctrico con el vidrio conductor y además, al ser más compacta que la capa porosa, evitar el contacto del electrolito con el óxido conductor; o sea, reducir la probabilidad de recombinación de los electrones, desde estados en el sustrato conductor, con especies reducidas en el electrolito [7]

En este trabajo se describe la obtención y estructura de los sensores de UV con fotoelectrodos que poseen dos diferentes estructuras de capas. Para analizar las potencialidades como sensor de UV de estas celdas fotoelectroquímicas selladas de dos electrodos basadas en TiO_2 nanocristalino, se miden parámetros característicos de los fotodetectores tales como la sensibilidad espectral, la eficiencia cuántica externa, la curva de fotocorriente vs. intensidad luminosa y la curva de corriente vs voltaje en oscuridad e iluminada.

MATERIALES Y MÉTODOS

a) Obtención de los fotoelectrodos.

Los sustratos utilizados para depositar las capas de TiO_2 son vidrios conductores FTO (capa conductora de $\text{SnO}_2:\text{F}$) con resistividad laminar de $10\Omega/\text{cuadro}$. Estos se limpiaron utilizando ultrasonido en sendos baños de agua destilada y acetona durante más de 5 minutos cada uno. Posteriormente fueron secados con flujo de aire a temperatura ambiente. Para la deposición por MW-CBD, se preparó una solución acuosa mezclando volúmenes iguales de solución de hexafluorotitanato de amonio ($3.4 \times 10^{-2} \text{ M Ti}$) y solución $6.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ de ácido bórico [4], [5]. Para la obtención de la capa fina y densa se introdujo un vaso conteniendo 10 ml de la solución precursora y además el sustrato. El vaso se

coloca en la parte central de un horno de microondas modelo MS-71M. La potencia utilizada fue de 630W y el tiempo de exposición a la radiación fue de 15s para cada proceso. En este tiempo se deposita TiO_2 sobre el sustrato pero no nuclea en la solución. Se repite el proceso para obtener capas más gruesas. El espesor de la capa obtenida es del orden de 100 nm [8]. Para la obtención de la capa porosa y más gruesa, se depositó una capa de TiO_2 por la técnica de “paint-on” o “doctor blade” preparando una suspensión acuosa a partir de TiO_2 en polvo, siguiendo la técnica descrita anteriormente [9]. Una vez que la capa depositada se ha secado al aire, se somete la muestra a un tratamiento térmico a 450°C durante 1 hora. Se han descrito las dos técnicas para la obtención de capas de TiO_2 utilizadas cuando los dispositivos tienen una película fina de contacto y encima la capa porosa pero se obtuvieron también fotoelectrodos que solamente tienen la capa porosa.

Para la obtención final de las celdas se procede con la incorporación del electrolito y el sellaje. El electrolito empleado es una solución del par redox I^-/I_3^- ($[\text{KI}]=0.5\text{M}$ y $[\text{I}_2]=0.05\text{M}$ en 3-metoxi propionitrilo como solvente orgánico y tert-butil-piridina añadida. El electrolito llena los intersticios entre los nanocristales y no contacta con el vidrio conductor platinado que se utiliza como contraelectrodo porque se intercala una junta muy fina (ver Fig. 1). El electrolito se introduce a través de pequeños orificios en el contraelectrodo; los que se sellan con otro vidrio después de introducido según se muestra en la Fig. 1. En dicha figura se muestra la estructura correspondiente a un fotodetector con dos capas de TiO_2 , pero como antes se dijo, se analiza esta estructura y también una estructura que solamente tiene la capa porosa. Los esquemas de ambas aparecen en la Fig. 2.

b) Caracterizaciones.

La medición de la dependencia espectral de la fotocorriente fue hecha en una instalación estándar para este objetivo de la Universidad de Bath. De esta dependencia se obtiene la sensibilidad espectral y la eficiencia cuántica externa ya que la instalación permite medir la intensidad de la radiación incidente con un detector calibrado. La característica volt-ampérica también fue medida en el mencionado laboratorio. Para la característica con iluminación se utilizó un sol artificial que simula la condición AM 1.5G. Para la determinación de la dependencia de la fotocorriente con la intensidad de la luz se utilizó un filtro interferencial con máximo en 340 nm y filtros neutrales calibrados para esta longitud de onda para reducir la intensidad de forma conocida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 3 se muestra la sensibilidad espectral del fotodetector de UV para ambas estructuras estudiadas. Se muestran los espectros correspondientes a los mejores resultados de los dispositivos obtenidos. Teniendo en cuenta las variaciones entre dispositivos que tienen una misma

estructura, la variación mostrada está dentro del rango de variación encontrado para dispositivos de un mismo tipo. O sea, a los efectos de la sensibilidad prácticamente se obtienen los mismos resultados con ambas estructuras. Como se observa, el dispositivo es sensible en el rango del UVA (400nm – 315nm) y UVB (315nm – 280nm); lo que lo hace ideal como fotodetector selectivo para la medición de niveles de radiación UV peligrosos a la salud humana. Presenta la ventaja que la radiación solar en el espectro visible no interfiere con la medición de la componente ultravioleta aún y cuando incida en el dispositivo; no hay necesidad de filtrar la componente de UV de la parte visible. Por otra parte, la sensibilidad es del mismo orden que la de un fotodiodo comercial de silicio, al ser del mismo orden la eficiencia cuántica externa, según se verá más adelante.

En la Fig. 4 se presenta la eficiencia cuántica externa correspondiente a los espectros de sensibilidad mostrados en la Fig. 3. En los fotodetectores elaborados con técnicas de la microelectrónica la pureza y perfección cristalina son fundamentales. Llama la atención que se obtengan los valores de eficiencia cuántica externa mostrados en la Fig. 3 utilizando un material que por ser nanocristalino presenta innumerables fronteras de grano y cuya calidad es técnica. El funcionamiento físico en que se basa esta heterounión nanocristalina tridimensional no es el mismo que el de las heterouniones planas y aún no ha sido suficientemente explicado; aunque se aprecian en este trabajo sus ventajas como fotodetector de UV.

Como comparación se muestra en la Fig. 4 la eficiencia cuántica de un fotodiodo comercial de silicio específico para la medición en el UV cuya sensibilidad es acentuada en el rango UV utilizando capas antireflectantes. De todas formas, su eficiencia y sensibilidad crecen para el rango visible, o sea, no es selectivo al UV.

En la Fig. 5 se observan las características I-V en oscuridad, correspondientes a las dos estructuras analizadas. Estas corresponden a los mismos dispositivos de las Figs. 3 y 4. Como se observa este tipo de dispositivo presenta una característica I-V semejante a la de una unión ideal. Se observa en la Fig. 5 que la ruptura de la corriente inversa ocurre para valores relativamente bajos de voltaje; que son algo mayores para la estructura con dos capas. El mecanismo de ruptura puede estar asociado a las recombinaciones de los electrones desde el sustrato conductor al electrolito, las cuales son evitadas por la capa fina obtenida por MW-CBD; mientras que en el caso de una sola capa porosa, el electrolito puede contactar directamente con el sustrato conductor.

Teniendo en cuenta los valores bajos de voltajes de ruptura, habría que utilizar estos fotodetectores preferentemente sin polarización, que es como se determinó anteriormente la sensibilidad, o polarizar con voltajes negativos de hasta -0,5V para los dispositivos con doble capa.

En la Tabla I se muestran el factor de idealidad y la corriente de saturación, I_0 , obtenidos de las dependencias en la Fig. 5. La corriente de saturación resulta un orden menor para la estructura con dos capas. Esto, en concordancia con los valores de voltaje de ruptura observados en la Fig. 5 y como antes se explicó, puede deberse a que la capa obtenida por MW-CBD evita las recombinaciones de los electrones desde el vidrio conductor al electrolito. Por otra parte, aunque está bien estudiado que estos dispositivos no presentan una barrera o unión con el correspondiente campo eléctrico, los valores hallados para el factor de idealidad están entre 1 y 2 como ocurre para las junturas p-n.

En la Fig. 6 se muestra la dependencia de la corriente con el voltaje bajo iluminación correspondiente al cuarto cuadrante. La iluminación simula la condición de radiación solar AM1.5G. De esta dependencia es factible determinar los valores de resistencia serie R_s y resistencia paralelo R_p que se muestran en la Tabla II conjuntamente con los valores de corriente de cortocircuito, I_{cc} , y voltaje de circuito abierto, V_{oc} . Concordante con los resultados obtenidos anteriormente en oscuridad y la explicación dada del efecto de la capa de contacto obtenida por MW-CBD, la estructura con doble capa de TiO_2 logra mejores valores de R_p y V_{oc} .

En la Fig. 7 se muestra la dependencia de la fotocorriente (sin polarización) con la intensidad de la radiación ultravioleta. Como se observa, para ambas estructuras se obtiene una dependencia lineal, lo cual es esencial a los efectos de la utilización de un fotodetector.

CONCLUSIONES

Se reporta un fotodetector de UV selectivo al UVA y UVB, por lo que resulta ideal para medir niveles peligrosos a la salud de la radiación solar. El dispositivo reportado se obtiene de forma sencilla y los procesos tecnológicos en general se realizan a temperatura ambiente excepto un tratamiento de 1 hora a 450 °C. por ello, y por no requerir materiales de alta pureza, es un fotodetector de muy bajo costo. Los valores máximos de sensibilidad espectral y eficiencia cuántica externa son del mismo orden que los correspondientes a fotodiodos comerciales de silicio fabricados especialmente para tener una mayor respuesta en esta zona del espectro. Los fotodetectores obtenidos, basados en una heterounión tridimensional semiconductor nanocristalino-electrolito, presentan característica volt-ampérica semejante a la de un diodo de unión p-n con factor de idealidad entre 1 y 2. No se encontraron grandes diferencias entre las dos estructuras analizadas (con una o dos capas de TiO_2) respecto a la corriente de cortocircuito y sensibilidad espectral pero sí se encontraron diferencias significativas para los valores de corriente de saturación, voltaje de circuito abierto y resistencia paralelo. Las diferencias favorecen a la estructura de doble capa de TiO_2 y se explican por el papel de la misma en evitar las recombinaciones de electrones en el sustrato conductor con el electrolito.

RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo pudo ser realizado gracias a un proyecto bilateral de la Royal Society.

REFERENCIAS

1. PAU. J.L, MONROY. E, SÁNCHEZ-GARCÍA. M. A., CALLEJA. E., MUÑOZ. E , “AlGa_N ultraviolet photodetectors grown by molecular beam epitaxy on Si(111) substrates”, *Mater. Sc. Eng. B*, vol. 93, pp. 159-162, 2002
2. PAUCHARD. A., BESSE. P.-A , BARTEK M , WOLFFENBUTTEL. R.F, POPOVIC. R.S, “Ultraviolet-selective avalanche photodiode”, *Sensors and Actuators A*, vol. 82, pp.128-134, 2000
3. KROON. J.M, BAKKER. N.J, SMIT. H. J. P, LISKÁ. P, THAMPI. K. R, WANG .P, ZAKEERUDDIN. S, M, GRATZEL. M, HINSCH. A, HORE. S, WURFEL. U, SASTRAWAN .R, DURRANT. J. R, PALOMARES. E, PETTERSSON. H, GRUSZECKI. T, WALTER. J, SKUPIEN. K, TULLOCH. G. E., “Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol.15, pp.1-18, 2007
4. VIGIL .E, GONZÁLEZ.B, ZUMETA. I, DOCTEUR. S, PEIRÓ. A. M, GUTIÉRREZ-TAUSTE. D, DOMINGO. C, DOMÈNECH. X, AYLLÓN. J. A., “The role of conducting-oxide substrate type and morphology in TiO₂ films grown by microwave chemical bath deposition (MW-CBD) and their photovoltaic characteristics”, *J. of Crystal Growth*, vol.262, pp.366-374, 2004
5. VIGIL. E, AYLLÓN. A, PEIRO. M, RODRIGUEZ-CLEMENTE. R, DOMÈNECH .X Y PERAL. J , “TiO₂ Layers Grown from Flowing Precursor Solutions Using Microwave Heating”, *Langmuir*, vol.17, pp.891-896, 2001
6. VIGIL .E, SAADOUN. L, AYLLÓN .J. A, DOMÈNECH. X, ZUMETA. I, RODRÍGUEZ-CLEMENTE R, “TiO₂ thin film deposition from solution using microwave heating”, *Thin Solid Films*, vol.12, pp.365, 2000
7. NAZEERUDDIN.M.K, KAY. A, RODICIO. I, HUMPHRY-BAKER. R, MULLER.E, LISKÁ. P, VLACHOPOULOS. N, GRATZEL. M, “Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 6382-6390, 1993
8. ZUMETA. I, ESPINOSA. R, AYLLÓN. J. A Y VIGIL E, “Role of the conducting layer substrate on TiO₂ nucleation when using microwave activated chemical bath deposition,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 1218-1222, 2002
9. SMESTAD. G.P, GRATZEL..M , “Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter,” *J. Chem. Edu.*, vol. 75, pp. 752-756, 1998

FIGURES

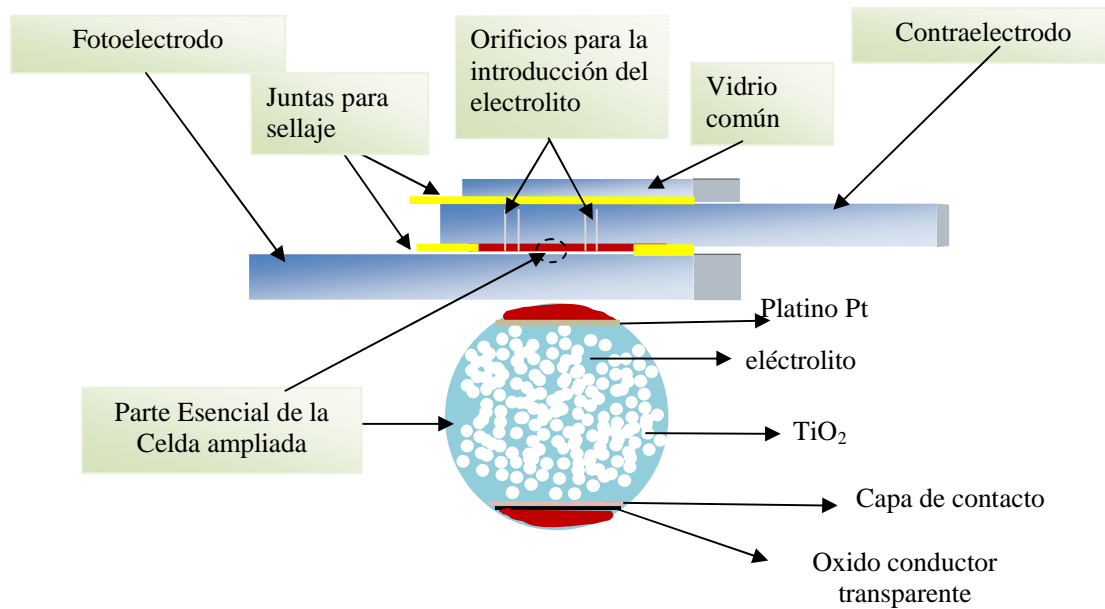


Fig. 1: Esquema de la vista lateral del fotodetector de UV. Se muestra ampliada la parte esencial sensible a la radiación UV constituida por el TiO_2 nanocristalino rodeado por el electrolito y los contactos a cada uno de estos.

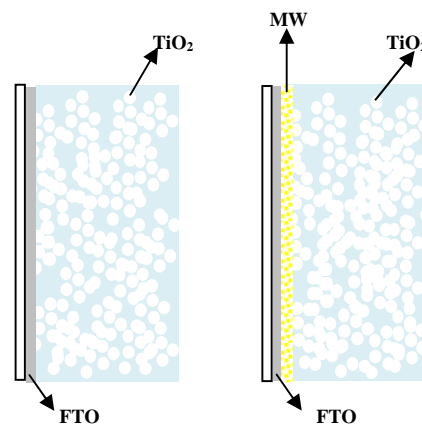


Fig. 2: Esquema de la estructura de capas de TiO_2 para los dos tipos de fotodetectores analizados: la de la izquierda con una capa porosa de TiO_2 de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de espesor encima del vidrio conductor (FTO) y la de la derecha con dos capas, la porosa y una fina y compacta obtenida por MW-CBD intercalada entre la capa porosa y el sustrato conductor FTO.

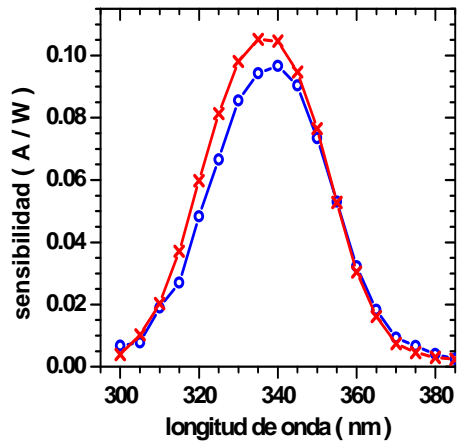


Fig. 3: Sensibilidad espectral de los dos tipos de estructuras estudiados. El espectro marcado con X corresponde a la estructura que solamente tiene la capa porosa. El espectro marcado con O corresponde a la estructura con una capa de contacto fina obtenida por MW-CBD y encima la capa porosa

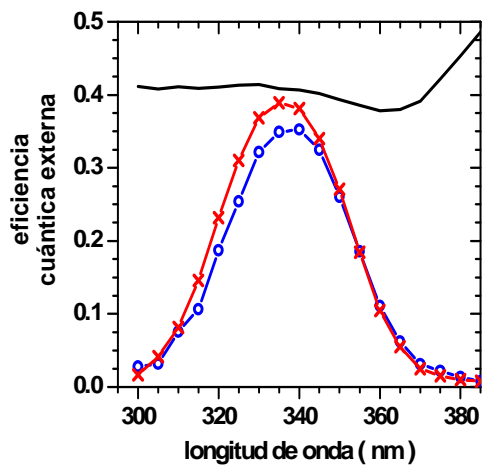


Fig. 4: Eficiencia cuántica externa de los dos tipos de estructuras estudiados. Se compara con un fotodiodo comercial de silicio con respuesta acentuada en el UV (línea continua). El espectro marcado con X corresponde a la estructura que solamente tiene la capa porosa. El espectro marcado con O corresponde a la estructura con dos capas: una fina de contacto obtenida por MW-CBD y encima la capa porosa

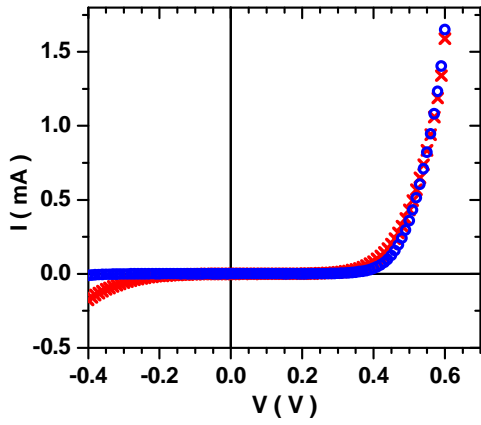


Fig. 5: Característica volt-ampérica de los dos tipos de fotodetectores. Curva marcada con X corresponde a la estructura que solamente tiene la capa porosa. La curva marcada con O corresponde a la estructura con dos capas: una fina de contacto obtenida por MW-CBD y encima la capa porosa

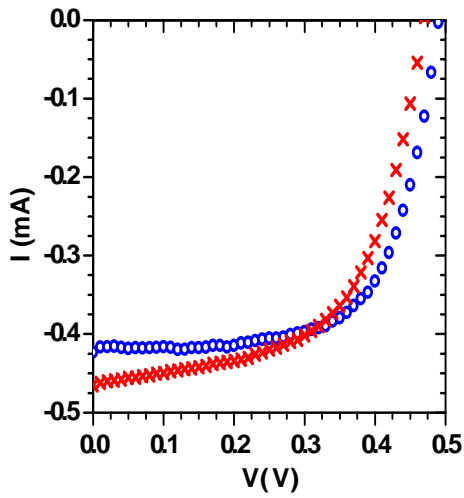


Fig. 6: Cuarto cuadrante de la característica volt-ampérica bajo iluminación (AM1.5G) de los dos tipos de fotodetectores. Curva marcada con X corresponde a la estructura que solamente tiene la capa porosa. La curva marcada con O corresponde a la estructura con dos capas

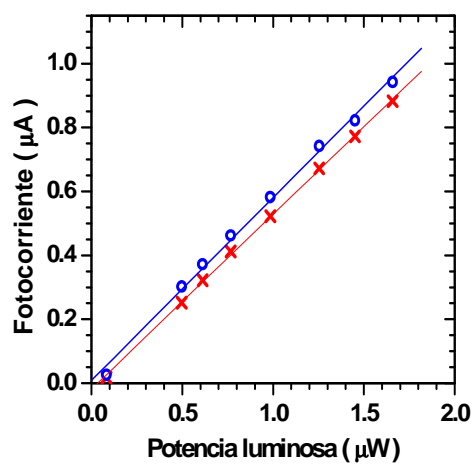


Fig. 7: Dependencia de la fotocorriente con la potencia luminosa incidente ($\lambda=340$ nm) de los dos tipos de fotodetectores. Curva marcada con X corresponde a la estructura que solamente tiene la capa porosa. La curva marcada con O corresponde a la estructura con dos capas.