

**Fondo de Ciencia Básica SEP-CONACYT 2007**

**REPORTE TECNICO ETAPA 3**

**Estudio del Transporte de Carga y Modificación Superficial con Dendrimeros de Electrodo Nanocristalinos Semiconductores de TiO<sub>2</sub>**

**Número de control: 83894**

**Responsable técnico: Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar**

**PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO**

Las propiedades eléctricas de películas de TiO<sub>2</sub> tipo *n* elaboradas por depósito electroforético y posteriormente funcionalizadas con un complejo de terpiridina-rutenio (II) fueron investigadas en torno al comportamiento de su conductividad ( $\sigma$ ) en función de la temperatura (T).

Las películas de TiO<sub>2</sub> sin funcionalizar, mostraron que la conducción electrónica a altas temperaturas (315.15-368.15 K) está gobernado por el mecanismo Nearest Neighbor Hopping (NNH) mientras que a bajas temperaturas (273.15-308.15 K) hay un cambio en el mecanismo de conducción, en este caso el comportamiento ( $\sigma$  vs T) se rige por la Ecuación de Mott de acuerdo con el mecanismo denominado Variable Range Hopping (VRH).

En contraste el comportamiento ( $\sigma$  vs T) para las películas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas con el complejo de terpiridina-Ru (II) solo pudo ser descrito por el mecanismo NNH en el intervalo de temperaturas entre 273.15 y 348.15 K.

**JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO**

Aunque las aplicaciones potenciales de los electrodos nanocristalinos semiconductores sensibilizados son muy prometedoras, el desarrollo de dispositivos de conversión de energía solar confiables y baratos que puedan reemplazar a las celdas solares actuales se encuentra todavía muy lejos. Los estudios fundamentales en las áreas de transferencia electrónica interfacial, recombinación de portadores de carga, transporte electrónico a través de las partículas semiconductoras interconectadas y la influencia que en estos fenómenos presenta la sensibilización, particularmente con dendrimeros, son puntos que necesitan ser abordados formalmente y que constituyen la propuesta medular de este proyecto. En la medida en que estos

puntos sean entendidos con claridad, el diseño y construcción de celdas solares basadas en electrodos nanocristalinos semiconductores que sean baratas, eficientes y estables será factible.

## INTRODUCCIÓN

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor ampliamente utilizado en la construcción de dispositivos microelectrónicos [1], electrocrómicos [2] y fotovoltaicos (celdas solares sensibilizadas “DSSC”) [3-4]. Si bien en la gran mayoría de sus aplicaciones la efectividad de las películas depende en gran medida de sus propiedades eléctricas, existen pocos estudios acerca de mecanismo de transporte electrónico comparados con la gran cantidad de información que se ha generado en torno a sus características estructurales y ópticas [5-6].

Los procesos de conductividad electrónica se propician generalmente vía el salto de portador de carga entre sus centros de impurezas. En la literatura se encuentran reportados dos mecanismos de conducción los cuales pueden ser determinados a través de experimentos de conductividad en función de la temperatura ( $\sigma$  vs  $T$ ) éstos mecanismos se conocen como Nearest Neighbor Hopping (NNH) y Variable Range Hopping (VRH) [7-8].

Para películas de  $\text{TiO}_2$  a altas temperaturas ( $T > 300$  K) el comportamiento ( $\sigma$  vs  $T$ ) puede ser explicado en términos del mecanismo Nearest Neighbor Hopping (NNH) el cual obedece a la Ecuación de Arrhenius ( $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ ) [9], este tipo de mecanismo se presenta cuando el portador de carga salta a un sitio de mayor energía siendo el producto  $kT >$  escala energía de los sitios, por lo general el sitio al cual se realiza el salto es un sitio cercano (vecino).

Mientras que a bajas temperaturas ( $T < 300$  K) la conductividad de la película ocurre vía el mecanismo Variable Range Hopping (VRH 3D) el cual obedece a la Ecuación propuesta por Mott [10], este tipo de mecanismo se presenta cuando el portador de carga no tiene la energía suficiente ( $kT <$  escala energía de los sitios) para realizar el salto a un sitio energético vecino por lo que el salto se realizará a un sitio de menor energía que posicionalmente se encuentra más alejado. En este caso la conductividad varía con la temperatura de acuerdo con ( $\sigma = \sigma_0^{-2N} \exp(-T_0/T)^N$ ) donde  $N$  varía de acuerdo con la dimensionalidad del proceso, siendo el más reportado en la literatura  $T^{-1/4}$  [11-12].

En este trabajo el mecanismo de transporte electrónico fue estudiado para películas de  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado funcionalizadas con un complejo de terpiridina-rutenio(II) denominado *tpy-Ru(II)*.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### *Preparación de Electroodos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II).*

Películas porosas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado (nc-TiO<sub>2</sub>) fueron preparadas por vía electroforética [13]. Un campo eléctrico de 2.5 V/cm fue aplicado entre una placa de acero inoxidable (ánodo) y un electrodo ópticamente transparente ITO (cátodo, película de indium tin oxide depositada sobre una placa de vidrio), sumergidos en 25 mL de una suspensión coloidal (1.25 g de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa en 2-propanol al 5 % v/v, J.T. Baker 99.97 %, en agua deionizada) durante 40 s. Finalmente las películas son sinterizadas a 723.15 K por 30 min.

La funcionalización del electrodo nanocristalino de TiO<sub>2</sub> con el complejo de terpiridina-rutenio(II) se realizó empleando el tinte comercial marca solaronix 620-1H3TBA y ácido dioxicólico a concentraciones reportadas en literatura [14]. El procedimiento para la modificación del electrodo puede resumirse como sigue:

- a) El electrodo nanocristalino de TiO<sub>2</sub> se sumerge en acetonitrilo puro por 5 minutos.
- b) Posteriormente, el electrodo se somete a calentamiento en mufla por 10 min entre 388.15-393.15 K, con la finalidad de eliminar completamente la humedad del electrodo.
- c) A continuación, el electrodo se sumerge en una disolución  $2 \times 10^{-4}$  M de tinte y  $2 \times 10^{-2}$  M de ácido dioxicólico en etanol por 24 h.
- d) Al final de este tiempo, el electrodo recién modificado es enjuagado con etanol.

### *Caracterización de los Electroodos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II).*

Los electrodos de TiO<sub>2</sub> funcionalizados fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarojo (FTIR) en modo de reflectancia especular (ATR). La estimación del recubrimiento superficial de cada complejo ( $\Gamma$ ) fue determinado mediante espectroscopia UV-vis [15] empleando la Ecuación:

$$\Gamma(\lambda) = \frac{A_\lambda}{(10^3 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}) \epsilon_\lambda \eta} \quad (1)$$

donde  $A_\lambda$  es la absorbancia a la longitud de onda  $\lambda$ ,  $\epsilon_\lambda$  es la constante de absorbitividad molar a la misma longitud de onda (en  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), y  $\eta$  es el factor de rugosidad de la superficie semiconductor.

### *Respuesta Fotoelectroquímica de Electrodos de TiO<sub>2</sub> Funcionalizados con tpy-Ru(II).*

El estudio fotoelectroquímico de los electrodos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II) involucra el empleo de las siguientes técnicas: transitorios de fotopotencial (E<sub>OC</sub>-t), curvas de descarga (j-E), curvas de eficiencia de conversión del fotón incidente a corriente (IPCE) y fotoespectroscopía de impedancia electroquímica (PEIS) [16-19].

Los transitorios de fotopotencial (E<sub>OC</sub>-t) fueron obtenidos empleando una lámpara de halógeno-tungsteno MR-16 50W-12V marca GE, y el potencióstato-galvanostato IM6 Bas-Zanher. Las curvas (IPCE-λ) se obtuvieron irradiando la celda solar con una lámpara de Xe de 100 W modelo 5257, y un monocromador modelo 77250 (Thermo Oriel).

Con la finalidad de estimar los tiempos de vida del electrón (τ) los fotoespectros de impedancia electroquímica se realizaron bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20mW/cm<sup>2</sup>), también se empleó el potencióstato-galvanostato IM6 BAS-Zahner aplicando una perturbación AC de 10mV en un rango de frecuencia comprendido entre 50 mHz-100 KHz, mientras que las perturbaciones DC aplicadas fueron iguales en magnitud a los potenciales de circuito abierto (E<sub>OC</sub>) obtenidos en los transitorios de fotopotencial para cada celda.

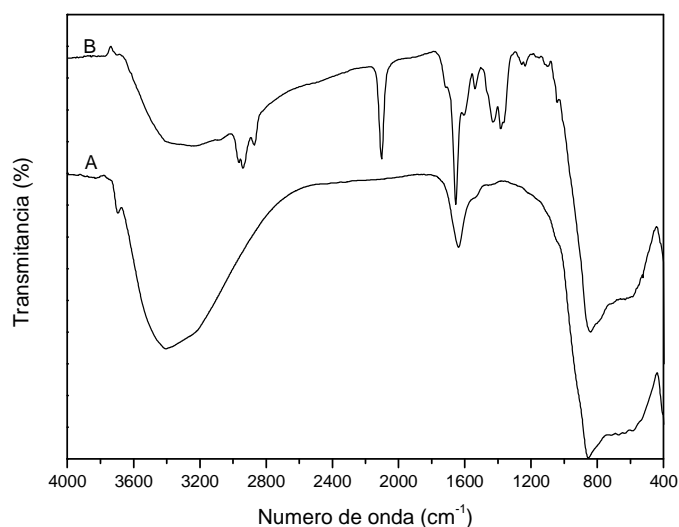
### *Determinación de la Conductividad en Películas TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II) en Condiciones de Oscuridad.*

Los experimentos de impedancia electroquímica fueron realizados en una celda de tres electrodos, la cual consistió de una celda de vidrio de doble pared para el control de temperatura, como electrodo de trabajo se empleó TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II), como electrodo de referencia Ag/AgCl y como auxiliar un alambre de Au. El equipo utilizado es un potencióstato-galvanostato marca Zanher modelo IM6. La amplitud de la señal ac fue de 10 mV, el intervalo de frecuencia empleado fue de 100 KHz a 20 mHz para TiO<sub>2</sub> y de 40 KHz a 20 mHz para los electrodos TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II). El rango de temperatura empleado fue de 273.15 a 368.15 K. El potencial dc en todos los experimentos fue el potencial a circuito abierto correspondiente. Como disolución electrolítica se empleó 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio + 0.3 M de KI + 0.15 M de I<sub>2</sub> en carbonato de propileno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Caracterización de los Electroodos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II).*

La Figura 1A muestra el espectro FTIR que corresponde a electrodos de TiO<sub>2</sub> sin funcionalizar, en donde se muestra la existencia de agua y grupos hidroxilo adsorbidos sobre la superficie, de acuerdo con la aparición de picos en 3406 y 1638 cm<sup>-1</sup> [20].



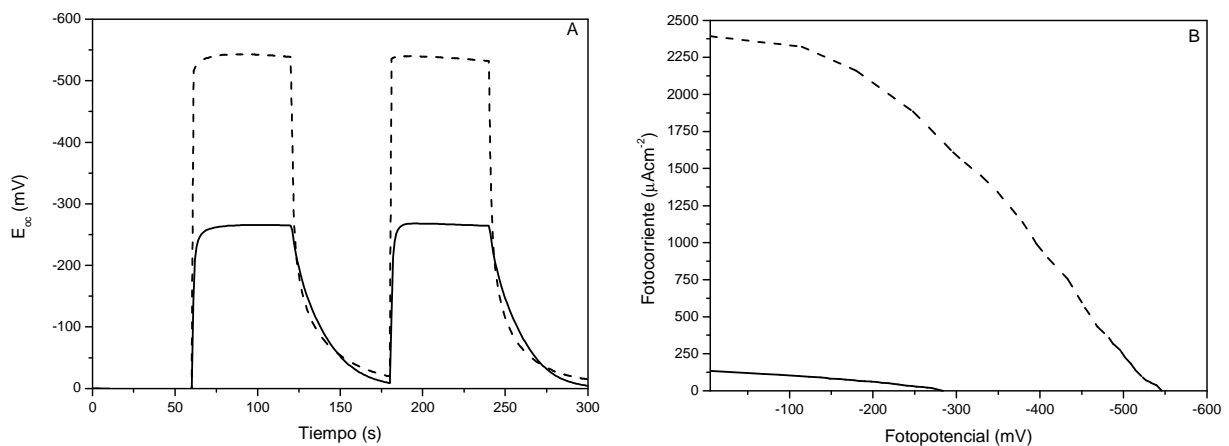
**Figura 1.** Espectro de infrarrojo obtenido para la superficie de ITO/TiO<sub>2</sub> (A) y ITO/TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II) (B), empleando un ángulo especular de 30°

Al modificar los electrodos con el complejo tpy-Ru(II), la presencia del tinte sobre los electrodos de TiO<sub>2</sub> fue confirmada por medio de los espectros de FTIR (Figura 1B), en donde se observó una señal a 2102 cm<sup>-1</sup> que corresponde al tiocianato (-SCN) coordinado al rutenio a través del nitrógeno, también se observa la señal que corresponde a OH a 1656 cm<sup>-1</sup> y las señales correspondientes a los carboxilos (COO<sup>-</sup>) en 1607 cm<sup>-1</sup> y 1384 cm<sup>-1</sup> [21].

El recubrimiento superficial del complejo fue estimado a través de mediciones UV vis sobre el electrodo de TiO<sub>2</sub> funcionalizado, en este contexto, la constante de absorptividad a 623 nm para tpy-Ru(II) ( $\epsilon_{623} = 1.87 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) fue determinada experimentalmente en EtOH a 298 K, y de acuerdo con la rugosidad del electrodo se determinó el recubrimiento superficial del tinte  $\Gamma = 1.03 \times 10^{-11} \pm 3.178 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$ .

### Respuesta Fotoelectroquímica de Electroodos de TiO<sub>2</sub> Funcionalizados con tpy-Ru(II)

En la figura 2A se aprecian los transitorios de fotopotencial para los electrodos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II). Los electrodos de TiO<sub>2</sub> muestran claramente una tendencia definida al momento de ser excitados y alcanzar un potencial de circuito abierto de -267 mV, indicando que el efecto de regeneración por parte del par redox se realiza adecuadamente. En este aspecto, se ha reportado que las películas de TiO<sub>2</sub> electroforéticamente construidas, presentan sitios de Ti<sup>3+</sup> que le permiten a este óxido absorber luz en la región cercana a los 400 nm [22-23]. Finalmente, al eliminar la fotoexcitación, el potencial decae hasta llegar al potencial de circuito abierto en ausencia de iluminación indicando que la celda se descarga. En comparación al modificar los electrodos de TiO<sub>2</sub> con tpy-Ru (II), se observa un incremento en el fotopotencial cuando se excita el electrodo, alcanzando valores de hasta -543 mV.



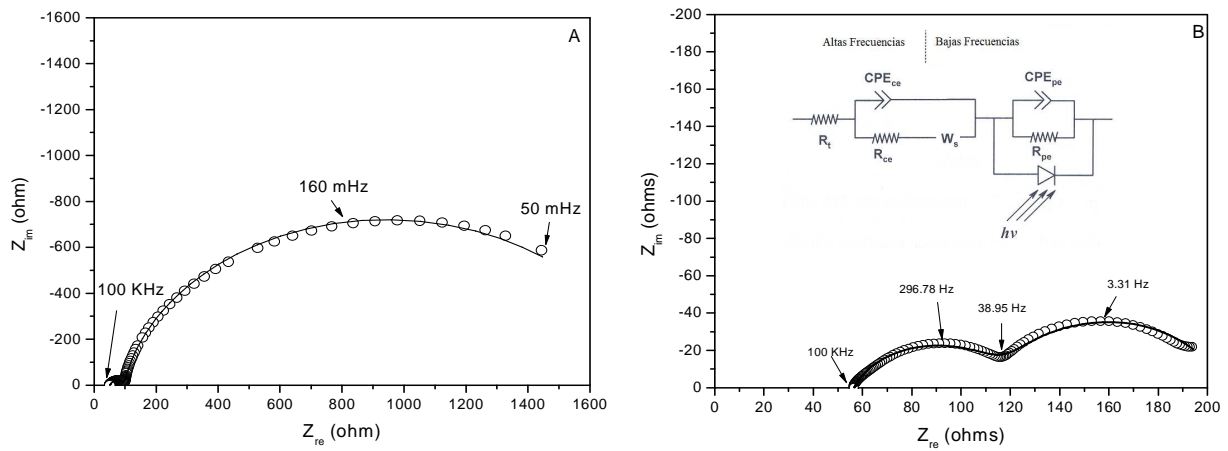
**Figura 2.** (A) Transitorios de fotopotencial y (B) Curvas de descarga para los electrodos: (—) TiO<sub>2</sub> y (---)TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II)

En la figura 2B, se observan las curvas de descarga para los electrodos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II). A partir de los resultados obtenidos con las curvas de descarga es posible estimar los parámetros de eficiencia de fotoconversión para los electrodos empleados (ver tabla I). En esta tabla se aprecia que la eficiencia de conversión es mayor al funcionalizar el electrodo mejorando su fotocorriente, fotopotencial y factor de llenado.

**Tabla I.** Parámetros de eficiencia de almacenaje y conversión de energía

Electrodo	$-E_{OC}$ (V)	$j_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	ff	$\xi$ (%)
TiO <sub>2</sub>	0.284	0.135	0.33	0.194
TiO <sub>2</sub> /tpy-Ru(II)	0.546	2.393	0.366	7.317

A partir de experimentos de impedancia electroquímica (PEIS), se obtuvieron gráficos de Nyquist los cuales se muestran en la Figura 3A para electrodos de TiO<sub>2</sub> y 3B para TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II).



**Figura 3.** Espectros PEIS para: (A) TiO<sub>2</sub> y (B) TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II), donde ( o ) son los datos experimentales y ( — ) el ajuste computacional

Dos circuitos RC pueden observarse en el circuito equivalente (Figura 3B). Por una parte, el circuito  $R_{pe}CPE_{pe}$  describe el acoplamiento a bajas frecuencias entre la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{pe}$ ) para la reacción de intercepción de los electrones fotogenerados por el aniones  $I_3^-$  contenidos en la interfase TiO<sub>2</sub>/electrolito y el elemento de fase constante ( $CPE_{pe}$ ), que corresponde a la fotocapacitancia asociada con la inyección de electrones en la película de TiO<sub>2</sub>. Por otra parte, el circuito  $R_{ce}CPE_{ce}$  describe el acoplamiento a altas frecuencias entre la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ce}$ ) para la reducción de los iones  $I_3^-$  en la interfase contraelectrodo/electrolito y el elemento de fase constante ( $CPE_{ce}$ ) que representa la capacitancia generada en esta unión. El tiempo de vida media del electrón ( $\tau_n$ ) puede ser interpretado como una constante de tiempo a bajas frecuencias el cual puede se calculado a partir de los parámetros  $R_{pe}$  y  $CPE_{pe}$  de acuerdo con  $\tau_n = R_{pe} CPE_{pe}$  [24].

Los elementos eléctricos estimados en el ajuste de los datos experimentales empleando el circuito equivalente (Figura 3B), se indican en la tabla II.

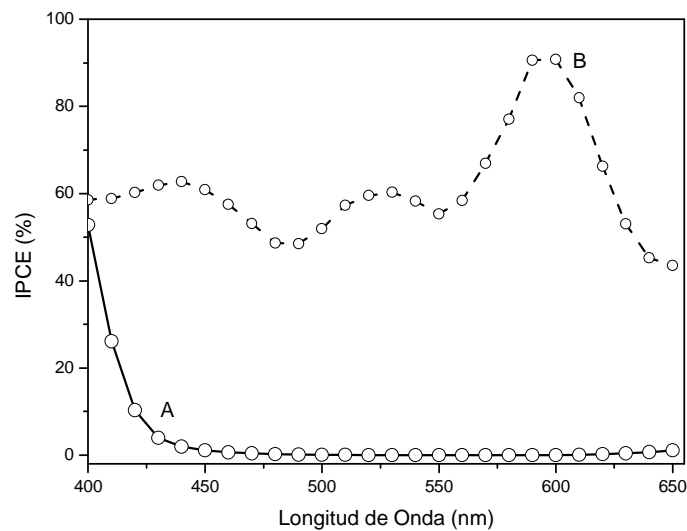
**Tabla II.** Parámetros de eficiencia de almacenaje y conversión de energía

Electrodo	<sup>a</sup> R <sub>t</sub> (Ωcm <sup>-2</sup> )	R <sub>ce</sub> (Ωcm <sup>-2</sup> )	C <sub>ce</sub> (μFcm <sup>-2</sup> )	R <sub>pe</sub> (Ωcm <sup>-2</sup> )	C <sub>pe</sub> (μFcm <sup>-2</sup> )	τ <sub>n</sub> (ms)	Error (%)
TiO <sub>2</sub>	50.89	1698	304.4	45.49	8.092	0.37	1.62
TiO <sub>2</sub> /tpy- Ru(II)	56.63	61.48	5.459	87.52	240.1	21.01	1.53

<sup>a</sup>R<sub>t</sub> = R<sub>s</sub> + R<sub>ITO</sub>, donde R<sub>ITO</sub> = (13.47 ± 0.37 Ωcm<sup>-2</sup>) [15] son las resistencias al transporte de carga en la solución electrolítica y en el ITO respectivamente.

Como puede apreciarse en esta tabla, el tiempo de vida media del electrón para los electrodos de TiO<sub>2</sub> fue de 0.37 ms, mientras que al modificarlos con tpy-Ru(II), este parámetro incrementa 56 veces con respecto a TiO<sub>2</sub> sin funcionalizar.

Finalmente, la Figura 4A y 3B muestra las gráficas (IPCE-λ) para TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II) respectivamente.



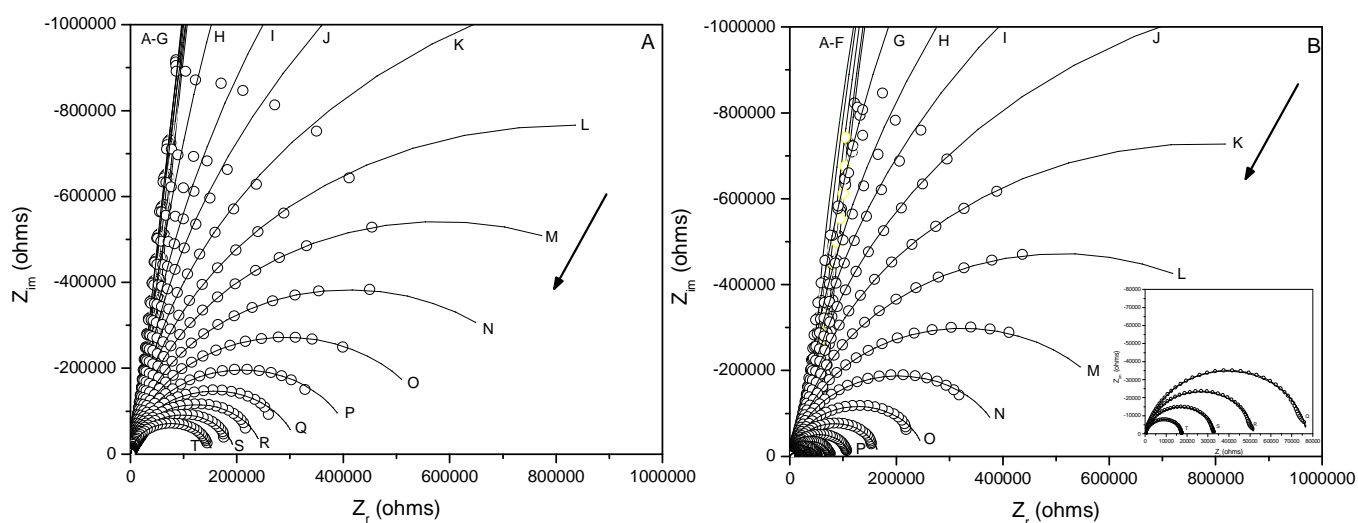
**Figura 4.** Espectro de fotocorriente en estado estacionario para la superficie de TiO<sub>2</sub> (A) y TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II) (B).

Las curvas (IPCE-λ) muestran que las películas de TiO<sub>2</sub> comienzan a absorber luz aproximadamente en 420 nm (2.95 eV). En el caso de los electrodos funcionalizados con el complejo se puede apreciar un incremento en IPCE en la región visible e IR.



### Mecanismo de Conducción electrónico en Electrodo de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{tpy-Ru(II)}$ .

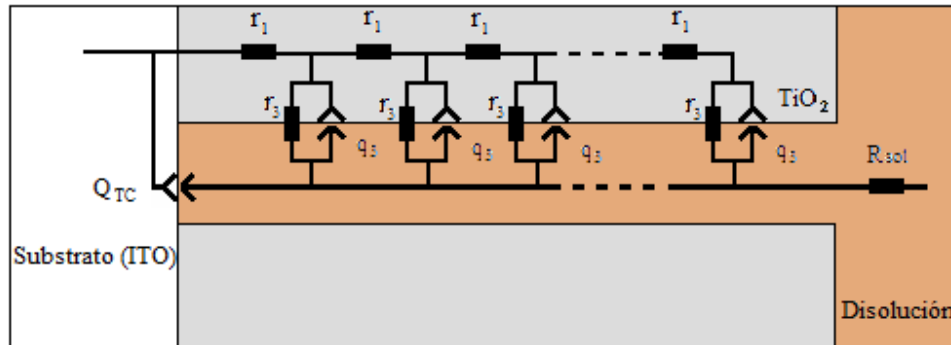
La Figura 5, muestra los espectros en representación Nyquist para películas de  $\text{TiO}_2$  (A) y  $\text{TiO}_2/\text{tpy-Ru(II)}$  (B) correspondientes a los experimentos realizados en Oscuridad. La punta de la flecha en ambas imágenes indica el comportamiento de los espectros al incrementar la temperatura.



**Figura 5.** Espectros de EIS tipo Nyquist de películas de  $\text{TiO}_2$  (A) y  $\text{TiO}_2/\text{tpy-Ru(II)}$  (B) a diferentes temperaturas (K): (A) 273.15, (B) 278.15, (C) 283.15, (D) 288.15, (E) 293.15, (F) 298.15, (G) 303.15, (H) 308.15, (I) 313.15, (J) 318.15, (K) 323.15, (L) 328.15, (M) 333.15, (N) 338.15, (O) 343.15, (P) 348.15, (Q) 353.15, (R) 358.15, (S) 363.15 y (T) 368.15. Las líneas continuas muestran el ajuste del circuito equivalente a los espectros experimentales.

Los espectros pueden ser descritos de acuerdo al circuito equivalente que se muestra en la Figura 6 [25], el cual contiene dos principales componentes conectados en paralelo en adicción a resistencias en serie que corresponden al electrolito.

El primer componente, la capacitancia  $Q_{\text{TCS}}$ , corresponde a la interfase entre el sustrato base del electrodo de  $\text{TiO}_2$  (ITO) y el electrolito y es considerado como un elemento de fase constante (CPE). El segundo componente corresponde a la red porosa de  $\text{TiO}_2$  y es representado por una línea de transmisión, la cual involucra tres parámetros independientes: (1) la resistencia al transporte de electrones ( $r_1$ ), (2) la resistencia a la transferencia de carga en la interfase  $\text{TiO}_2/\text{electrolito}$  ( $r_3$ ) y (3) un elemento capacitivo de distribución ( $Q_3$ ), que consta de un elemento de fase constante con exponente  $\beta$  ( $Q_3 = q_3L$ , siendo  $L$  el espesor de la película).



**Figura 6.** Circuito Equivalente para el ajuste de los datos de Impedancia

La conductividad de la red porosa de  $\text{TiO}_2$  puede ser estimada a partir del parámetro  $r_1$  el cual corresponde como se había comentado anteriormente a la resistencia al transporte de electrones a través del material semiconductor, el cálculo de la conductividad queda definido entonces por [25]:

$$\sigma_n = \frac{L}{r_1 A(1-v)} \quad (2)$$

Donde  $L$  es el espesor y  $v$  es la porosidad de la película de  $\text{TiO}_2$ .

Las mediciones experimentales de la conductividad en función de la temperatura son fundamentales para la determinación del tipo de mecanismo de transporte de carga.

De acuerdo a literatura a altas temperaturas (depende del material y espesor), los electrones que se encuentran en los estados localizados saltaran a estados localizados vecinos mediante un mecanismo de activación térmica, a este mecanismo se le conoce como “Nearest Neighbor Hopping” (NNH). En este caso existe una dependencia de la conductividad con la temperatura [7], tal y como se muestra en la Ecuación 3.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

Donde  $\sigma_0$  es una constante denominada factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación térmica,  $k$  la constante de Boltzmann ( $8.617 \times 10^{-5}$  eVK) y  $T$  la temperatura.

Existe otro modelo de conductividad eléctrica reportado por Mott y Davis [8], el modelo “Variable Range Hopping” (VRH), en este caso los electrones en estados localizados no tienen

la energía de activación suficiente para moverse a estados localizados vecinos, por lo que saltarán a sitios activos de menor energía de activación los cuales posicionalmente están más alejados. Este mecanismo rige la conductividad de acuerdo con la Ecuación 4.

$$\sigma = \sigma_0 T^{-2N} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^N \quad (4)$$

donde  $\sigma_0$  es el factor pre-exponencial,  $T_0$  el coeficiente de temperatura y  $N$  es una constante que depende de la dimensionalidad del proceso: 1/2 (para una dimensión), 1/3 (para dos dimensiones) y 1/4 (para tres dimensiones).

El parámetro  $\sigma_0$  está directamente relacionado con  $L_{loc}$  (longitud de localización dado en cm) y  $N_{(EF)}$  (Densidad de estados al nivel de Fermi dado en  $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ ), de acuerdo con la Ecuación 5 y 6.

$$\sigma_0 = e^2 \left[ \frac{9L_{loc}N_{(EF)}}{8\pi kT} \right]^{1/2} v_{ph} \quad (5)$$

$$T_0 = \frac{18}{kN_{(EF)}L_{loc}^3} \quad (6)$$

donde  $L_{loc}$  y  $N_{(EF)}$  pueden ser estimados a partir de las Ecuaciones (7) y (8):

$$L_{loc} = \frac{4.44 \times 10^{-2}}{\sigma_0 \sqrt{T_0}} \quad (7)$$

$$N_{(EF)} = 2.12 \times 10^9 \sigma_0^3 \sqrt{T_0} \quad (8)$$

La distancia de salto promedio entre dos sitios ( $R_{hop}$  dada en cm) y la energía de activación ( $W_{hop}$  dada en meV) quedan definidos por:

$$R_{hop} = \left[ \frac{9L_{loc}}{8\pi kTN_{(EF)}} \right]^{1/4} \quad (9)$$

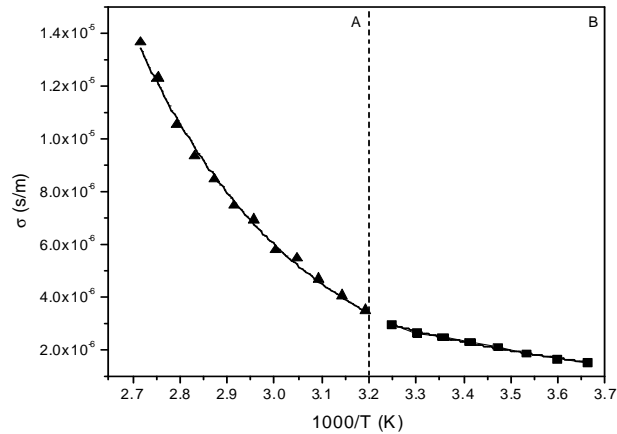
$$W_{hop} = \frac{3}{4\pi R_{hop}^3 N_{(EF)}} \quad (10)$$

Adicionalmente, para que un sustrato semiconductor presente un mecanismo de conducción VRH en 3D se deberán cumplir ciertos criterios [10]:

1.- La relación  $\frac{R_{hop}}{L_{loc}} \geq 1$  y

2.-  $W_{hop} > kT$  ó  $T_0 > T$  y  $L > R_{hop}$  (siendo T la temperatura a la que se realice el cálculo, y es generalmente la de menor magnitud que se mide en el estudio).

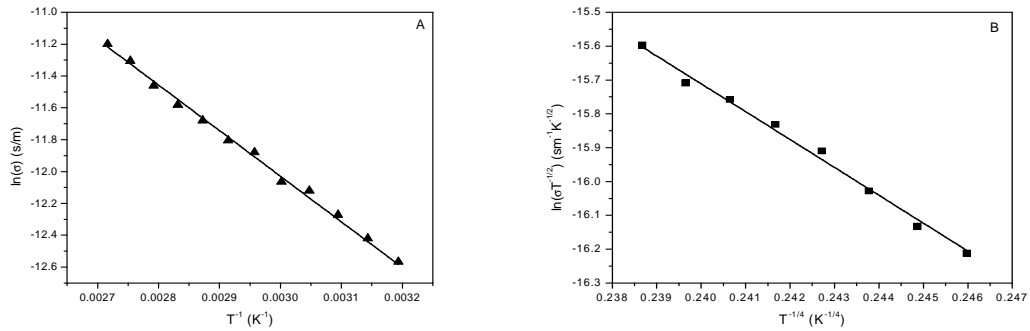
A partir de los valores de  $r_1$  (calculados de los datos experimentales con el circuito eléctrico) y empleando la Ecuación 2, se estimó la conductividad de las películas de TiO<sub>2</sub> en función de la temperatura (Figura 7).



**Figura 7.** Dependencia ( $\sigma$ -T) en electrodos de TiO<sub>2</sub>

En la Figura 7, puede verse claramente dos tendencias de ( $\sigma$ -T), una que corresponde a la región de bajas temperaturas denominada B y comprende el intervalo de (273.15-308.15 K) y otra región denominada A que corresponde a altas temperaturas en el intervalo de (313.15-368.15 K).

Los datos experimentales ( $\sigma$ -T), en ambas regiones fueron alimentados en el software Origin Pro 8 para relizar el ajuste con los modelos anteriormente explicados. La Figura 8, muestra ajustes matemáticos para cada región.



**Figura 8.** Ajuste matemático de  $(\sigma-T)$  de acuerdo con los modelos NNH (A) y VRH (B) para electrodos de  $\text{TiO}_2$

La Figura 8A muestra que para la región que corresponde a altas temperaturas el transporte eléctrico es activado térmicamente ( $R^2 = 0.995$ ). La energía de activación (0.247 eV) es determinada a partir del ajuste de los datos experimentales con la Ecuación 3. D. Mardare y colaboradores [9] reportaron valores de  $E_a$  entre 0.13 y 0.39 eV en función del espesor de  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo a la literatura, los portadores libres del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa son generados a partir de desviaciones estequiométricas, debido principalmente a vacancias de oxígeno localizadas debajo del filo de la banda de conducción a 0.75-1.18 eV [26]. El valor de energía de activación obtenido con nuestros datos experimentales indica una alta concentración de vacancias de oxígeno, lo cual ejerce un efecto de dopaje promoviendo la conductividad. El valor  $\sigma_0 = 3.23 \times 10^{-2}$  s/m también fue determinado a partir del ajuste de los datos experimentales.

Mientras que para la región B, los datos experimentales ajustados al modelo VRH dieron como resultado una buena correlación  $R^2 = 0.991$  (Figura 8B). La tabla III, muestra los parámetros obtenidos a partir del ajuste.

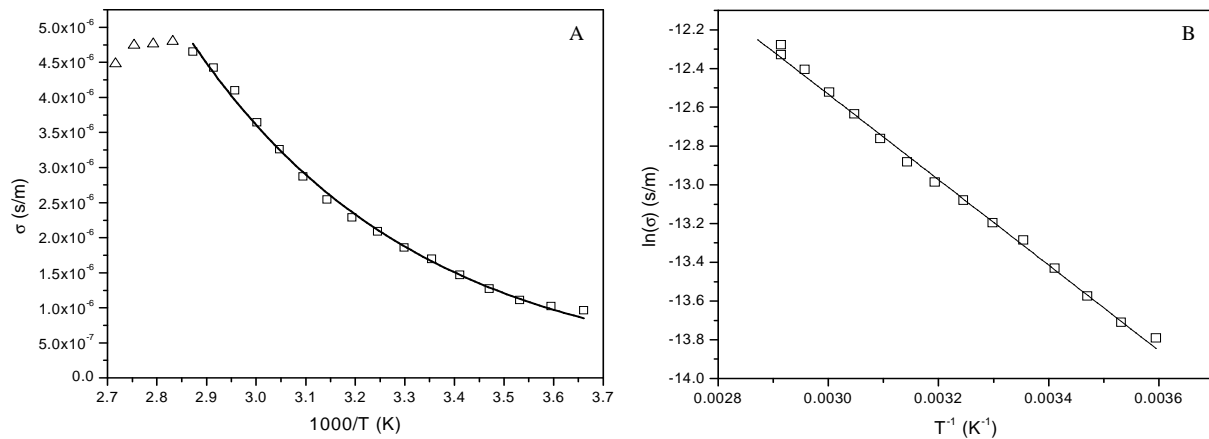
**Tabla III.** Parámetros resultantes del ajuste de los datos de conductividad con el modelo VRH

$\sigma_0$ (s/m)	$T_0$ (K)	$L_{loc}$ (cm)	$N_{(EF)}$ ( $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ )	$R_{hop}$ (cm) a 273°K	$W_{hop}$ (meV)	N
$8.31 \times 10^5$	$8.81 \times 10^7$	$5.69 \times 10^{-10}$	$5.02 \times 10^{24}$	$6.45 \times 10^{-9}$	177.56	0.251

Los criterios indicados para este tipo de mecanismo se cumplen en su totalidad. De acuerdo a la literatura [9,10], se ha determinado que los electrodos de  $\text{TiO}_2$  presentan tanto el mecanismo NNH como VRH 3D con parámetros muy similares a los determinados en el presente trabajo. Por

lo tanto podemos decir que la técnica empleada nos permite determinar el mecanismo de conducción en obscuridad.

A partir de los valores de  $r_1$  (Figura 5B) y empleando la Ecuación 2, se estimó la conductividad de las películas de  $\text{TiO}_2/\text{tpy-Ru(II)}$  en función de la temperatura (Figura 9A).



**Figura 9.** (A) Dependencia ( $\sigma$ -T) en electrodos de  $\text{TiO}_2/\text{tpy-Ru(II)}$ , (B) ajuste matemático de ( $\sigma$ -T) de acuerdo con los modelos NNH

La Figura 9B, un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo NNH ( $R^2 = 0.996$ ) por lo que el transporte eléctrico es activado térmicamente (intervalo 273.15-348.15K). La energía de activación (0.188 eV) disminuye como resultado de la funcionalización del electrodo indicando que se requiere de menor energía para promover el salto del portador de carga (electrón), a su vez el factor pre-exponencial incrementa ( $\sigma_0 = 2.53 \times 10^{-2}$  s/m).

## CONCLUSIONES

Electrodos nanocristalinos de óxido de titanio fueron modificados con el complejo tpy-Ru(II) lográndose obtener una mejor eficiencia de conversión de energía luminosa a eléctrica (7.317%) con tiempos de vida media del electrón de 21 ms.

Experimentos de impedancia electroquímica permitieron determinar la dependencia de la conductividad en obscuridad en función de la temperatura para electrodos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{tpy-Ru(II)}$ . En el caso de los electrodos de  $\text{TiO}_2$ , en el intervalo de altas temperaturas (313.15-368.15K) se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales con el mecanismo de transporte de carga NNH, la energía de activación determinada en esta región fue de 0.247 eV, mientras que

para el intervalo de bajas temperaturas (273.15-308.15K) se logró un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo VRH 3D, determinándose los parámetros de Mott, los cuales indican el grado de desorden característico de este material. En el caso de los electrodos TiO<sub>2</sub>/tpy-Ru(II) los datos experimentales tuvieron una adecuada correlación con el modelo NNH lográndose determinar la energía de activación para estos electrodos (0.188 eV), el incorporar el complejo a la superficie del material semiconductor provocó un cambio en el mecanismo de conducción, lo cual en conjunto con su estructura puede explicar el por qué es de los tintes más eficientes.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación (Proyectos 83894 y 106000). P.M. también agradece al CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de doctorado.

### REFERENCIAS

- [1] W.D. Brown, W.W. Grannemann, *Solid-State Electron*, **21**, 837, (1978).
- [2] U. López-García, Carlos Frontana, J. Manríquez and Luis A. Godínez, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, 7, (2010).
- [3] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, 638, (2006).
- [4] M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research*, **42**, 1788, (2009).
- [5] D. Yoo, I. Kim, S. Kim, C. Hie Hahn, C. Lee, S.Cho, *Applied Surface Science*, **253**, 3888, (2007).
- [6] Y. Ug Ahn, E. Jung Kim, H. Tae Kim, S. Hong Hahn, *Materials Letters*, **57**, 4660, (2003).
- [7] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 754, (1960).
- [8] N.F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 1 (1968).
- [9] D. Mardare, C. Baban, R. Gavrila, M. Modreanu and G.I. Rusu, *Surface Science*, **507**, 468, (2002).
- [10] A. Yildiz, S.B. Lisesivdin, M. Kasap and D. Mardare, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 4944, (2008).

- [11] A. Ballestar, F. Yakuphanoglu, B. Filiz Şenkal, M. Muñoz, W. A. Farooq, *Optoelectronics and Advanced Materials*, **2**, 177, (2011).
- [12] M. Okutana, H. I. Bakan, K. Korkmaz, F. Yakuphanoglu, *Physica B*, **355**, 176, (2005).
- [13] J. Manríquez and Luis A. Godínez, *Thin Solid Films*, **515**, (2007).
- [14] M. Yanagida, K. Miyamoto, K. Sayama, K. Kasuga, M. Kurashige, S. Takano, G. Fujihashi, Y. Abe and H. Sugihara, *Electrochimica Acta*, **51**, 3993, (2006).
- [15] J. Manriquez Rocha, *Diseño y construcción de dispositivos fotocapacitivos y fotovoltaicos con base en materiales dendríticos y metalomacrocomplejos de Terpiridina-Ru(II)*, Pg. 117, Tesis Doctoral, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, (2007).
- [16] P. Acevedo-Peña, I. González, G. Vázquez and J. Manríquez, *Quim. Nova*, **34**, 390, (2011).
- [17] M. Hamadani, A. Gravand, M. Farangi and V. Jabbari, *5th Symposium of Advances in Science and Technology*, p. 3, Mashhad, Iran, (2011).
- [18] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Rodicio, E. Humpry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382, (1993).
- [19] Minna Toivola, *Dye-Sensitized Solar Cells on Alternative Substrates*, Pg. 33, Tesis Doctoral, Aalto University, (2010).
- [20] M. Bozorgtabar, M. Rahimpour, M. Salehi, and M. Jafarpour, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **80**, 346, (2011).
- [21] Carmen Pérez León, *Vibration Spectroscopy of Photosensitizer Dyes for Organic Solar Cells*, p. 97, Vol.1 , 1 Ed., Cuvillier Verlag Göttingen, (2006).
- [22] H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber and L. Kavan, *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 566, (2004).
- [23] F. Cao, G. Oskam, P.C. Searson, J.M. Stipkala, T.A. Heimer, F. Farzad and G.J. Meyer, *J. Phys. Chem. B*, **99**, 11974, (1995).
- [24] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. Ferriols, P. Bogdanoff, and E. Pereira, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2287 (2000).
- [25] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, and P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 334, (2002).
- [26] D.C. Cronmeyer, *Phys. Rev.* **113**, 1222, (1959).