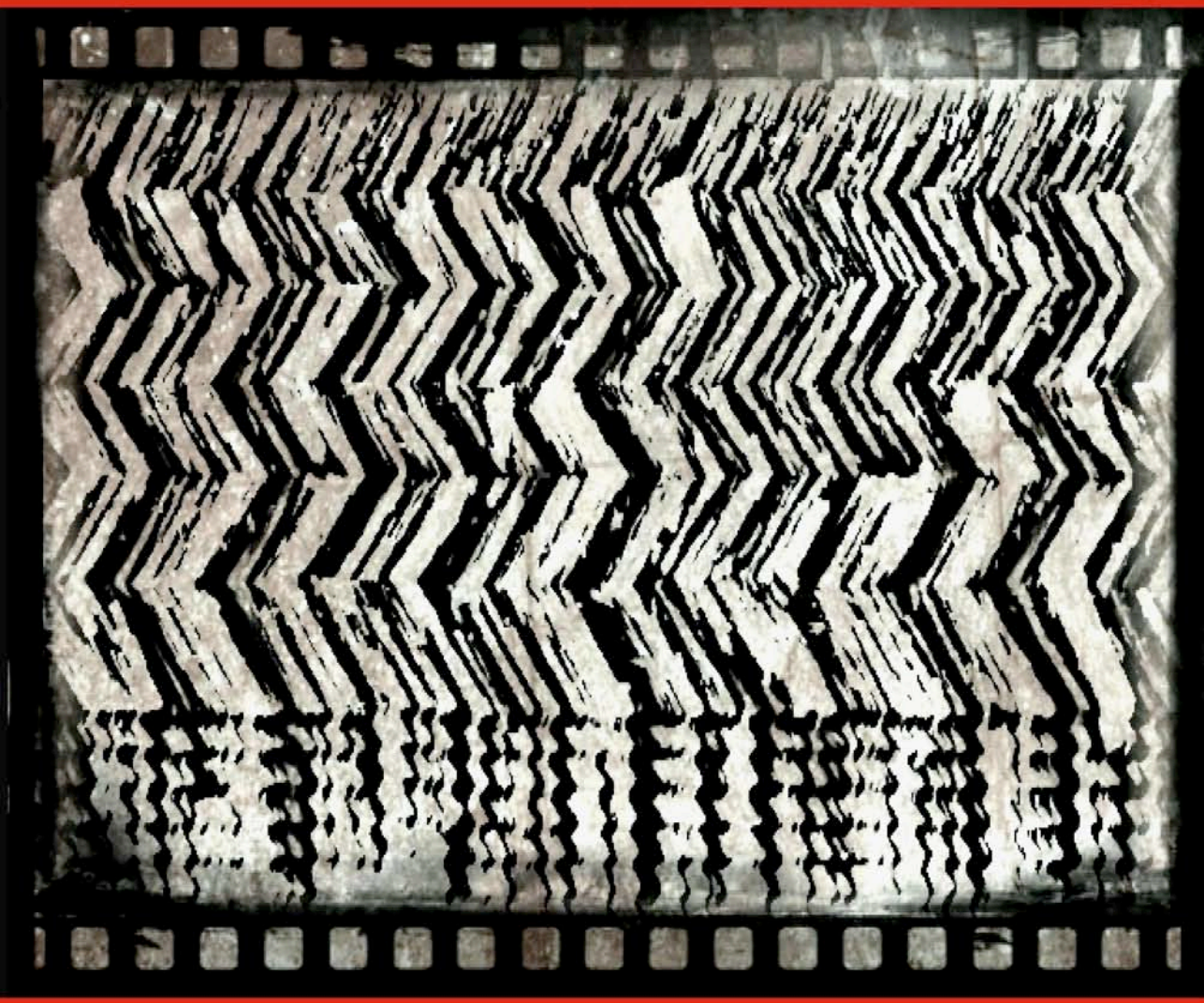
control de la nanoestructura en capas esculturales preparadas mediante GLAD: crecimiento y aplicaciones

Lola González García

Sevilla, 2013



TESIS DOCTORAL

Si hay algo verdaderamente cierto es que lo ignoro todo o casi todo. Y me da rabia, porque hubo un tiempo en el que una mente despierta podría haber adquirido todo el saber de la época. Pero ahora ya no es posible. Ya no hay más que pequeños sabios que lo saben todo sobre casi nada. Y yo soy uno de ellos.

Jean Dausset

control de la nanoestructura en capas esculturales preparadas mediante GLAD: crecimiento y aplicaciones

Memoria para optar al grado de Doctor presentada por:

Lola González García

Dirigido por:

Prof. Dr. Agustín Rodríguez González-Elipe
Prof. Dr. Adela Muñoz Páez

Sevilla, 2013

A mi madre,
por su paciencia infinita

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría dirigirme a mis directores de Tesis, Agustín R. González-Elipe y Adela Muñoz Páez. Cada uno de ellos ha tenido un papel diferente pero importante en este camino que me ha traído hasta aquí. Ambos han sabido escucharme y guiarme cuando lo he necesitado y, al mismo tiempo, me han dado una gran libertad en el trabajo, algo que bajo mi punto de vista es muy enriquecedor. Por todo eso: gracias.

A continuación, me gustaría agradecer a los integrantes del grupo de investigación Nanotechnology on Surfaces: mi grupo. Desde los *"seniors"* hasta las nuevas incorporaciones, pasando por aquéllos que ahora continúan esta carrera en otros laboratorios. De todos he aprendido algo, me han ayudado siempre con una sonrisa y han hecho que el ambiente en el laboratorio sea agradable y risueño incluso en esos días que parece que todo viene en contra.

En este tiempo de formación he tenido la oportunidad de colaborar con investigadores de otros laboratorios quienes no sólo me han ayudado a obtener parte de los resultados que aquí se presentan, sino que me han dado la oportunidad de aprender y de conocer nuevos campos y métodos de trabajo. Por esto quiero transmitir mi gratitud a los componentes de los siguientes grupos de investigación:

- Multifunctional Optical Materials Group, ICMS, CSIC-US, Sevilla.
- Laboratory of Nanostructured Materials for Photovoltaic Energy, CIN2, Barcelona.
- Nanostructured Solar Cells Group, UPO, Sevilla.
- Soft and Polymeric Matter Group, IEM, CISC, Madrid.

Esta Tesis se ha desarrollado en el ICMS y, por ello, hago extensivo el agradecimiento a todos mis compañeros y miembros de dicho centro (y centros colindantes) que, durante este tiempo, han compartido conmigo pasillos, laboratorios, despachos, desayunos, almuerzos, cafés, charlas, haciendo una mención especial a aquéllos con los que he tenido la suerte de compartir su tiempo fuera de estos muros, vosotros habéis hecho de esto algo más que una Tesis.

Todo el que haya pasado por este momento de retrospectiva estará de acuerdo conmigo en que, durante este tiempo de intensa formación, es importante el apoyo que se tiene de la familia y amigos. Ellos no siempre entienden la dedicación o los quebraderos de cabeza que esta etapa supone, incluso los sacrificios que hay que hacer en determinados momentos. Sin embargo, siempre están dispuestos a compartir contigo el tiempo del que dispones, regalándote la mejor de sus sonrisas aunque no te la merezcas y, por eso, es mayor el agradecimiento por su paciencia y cariño, dicho lo cual quiero expresar mi agradecimiento a mis amigos del "cole", a mis amigos de la facultad y en especial a mi "santa" madre.

Me había impuesto la norma de no emplear nombres propios en estas líneas. Sin embargo, me gustaría destacar de alguna manera a tres personas que han sido, y son, muy importantes en el resultado que aquí se plasma.

Juanra, mi hermano mayor, debo agradecerte la paciencia y la ayuda que he recibido de ti durante el tiempo que compartimos laboratorio y, más aún, ahora en la distancia. Espero que sigamos poniendo en común esas ideas locas (o no tan locas) que se nos ocurren y, por qué no, llevemos alguna a cabo.

Julián, mi hermano pequeño, te agradezco la ilusión y las ganas de aprender que has puesto siempre. No pierdas eso, no lo cambies nunca, te llevará lejos.

Y por último, Silvia. Juntas hemos dado el último empujón para cerrar esta etapa, tenerte "a mi derecha" ha sido un gran apoyo para mí. Pero esto no es más que una pincelada de lo que han sido estos años. Durante este tiempo hemos almacenado una buena lista de anécdotas para el recuerdo, espero que podamos seguir engrosándola con nuevos momentos. Después de todo lo vivido puedo decir que he aprendido mucho de ti pero sin duda alguna lo que más agradezco es tu amistad.

A todo lector que, llamado por la necesidad, la curiosidad, la obligación o la devoción, se sumerja en estas líneas: `gracias`, hará que el esfuerzo haya merecido la pena.

Prólogo

En esta memoria se presenta un estudio sobre la caracterización y posibles aplicaciones de capas delgadas de óxidos inorgánicos preparadas por deposición física en fase vapor en incidencia rasante.

La deposición física en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés) es una técnica de vacío que se emplea comúnmente en la preparación de muy diversos recubrimientos a nivel industrial. Por este motivo, la investigación asociada con esta técnica resulta atractiva, dado el fácil escalado de la misma del laboratorio a la planta industrial. Este método de preparación se enmarca dentro del grupo de técnicas por vía seca que, al no emplear disolventes de ningún tipo, minimiza los residuos generados. La velocidad de deposición se puede modificar para ajustar las características del recubrimiento deseado. Además, el preciso control del espesor que permite, la hace idónea para recubrimientos de gran calidad óptica.

En los procesos de deposición por evaporación, los sustratos se han colocado tradicionalmente perpendiculares al flujo de material proveniente de la fuente de evaporación. Más recientemente se ha desarrollado una variante de esta técnica en la que éstos se colocan de forma que la normal del sustrato respecto al flujo de material incidente forme un cierto ángulo. Esta variante se conoce como evaporación a ángulo rasante (*Glancing Angle Deposition*, GLAD) que, como se verá a lo largo de este trabajo, da como resultado un recubrimiento de morfología muy singular y con capacidad para albergar materiales huéspedes que multiplican sus posibilidades de aplicación.

Esta Tesis aborda tanto un estudio de caracterización exhaustivo sobre películas delgadas de capas de TiO_2 y SiO_2 preparadas por GLAD, como su empleo para el desarrollo de distintas aplicaciones en el ámbito de la fotónica y en el de las celdas fotovoltaicas de colorante. Para dar cuenta de los distintos aspectos abordados, el texto de esta memoria se ha dividido en tres bloques bien diferenciados: Introducción, Caracterización y Aplicaciones. Los capítulos comprendidos tienen como denominador común la técnica de preparación empleada.

El trabajo comienza con una breve introducción sobre materiales procesados en forma de lámina delgada (Capítulo 1, Introducción), centrándose en los antecedentes de la técnica GLAD, y en cómo los recubrimientos resultantes pueden emplearse como plantillas o capas anfitrionas en el desarrollo de materiales híbridos.

El Capítulo 2 es en sí mismo un bloque único: "Caracterización", en el que se presentan los resultados de la caracterización llevada a cabo sobre capas de TiO_2. Se muestra un extenso estudio de este sistema que ayuda a comprender cómo afectan los parámetros más relevantes, durante la deposición de las capas, a la morfología del recubrimiento obtenido. Para realizarla se utilizaron técnicas comunes de caracterización estructural y microestructural de láminas delgadas, obteniéndose resultados comparables con los encontrados en la bibliografía. Asimismo, se emplearon otras técnicas menos convencionales en este campo, pero cuya información no reportada con anterioridad para este tipo de sistemas, se ha revelado de gran utilidad para comprender los procesos de crecimiento de estas capas delgadas de estructura columnar. Una de estas técnicas aplicadas específicamente para el estudio de estos materiales es el GISAXS (dispersión de rayos-x de ángulo bajo con incidencia rasante), siendo en este trabajo donde se han estudiado por primera vez este tipo de sistemas. El conjunto de resultados conseguidos, ha desembocado en una descripción muy precisa y de gran interés sobre capas de óxidos crecidas por GLAD. El comportamiento general observado es atribuible también al SiO_2, otro de los materiales empleados en capítulos posteriores, por lo que no se presentan los resultados.

Los Capítulos 3, 4, 5 y 6 forman el bloque "Aplicaciones". El cual muestra el uso de capas crecidas por GLAD para el desarrollo de materiales con propiedades de interés en los campos de la fotónica y la energía fotovoltaica. Al tratarse de diferentes aplicaciones, cada capítulo comienza con una introducción específica del campo de aplicación a fin de familiarizar al lector con los aspectos más destacados de dicha área.

El Capítulo 3 presenta por primera vez la preparación de un apilamiento de capas alternas de TiO_2 y SiO_2 preparadas por GLAD. Esta estructura, al contar con un espesor y una porosidad controlados, da lugar a cristales fotónicos unidimensionales, materiales que se caracterizan por filtrar selectivamente un rango de longitudes de onda determinado del espectro electromagnético. Además de caracterizar ópticamente y morfológicamente el material desarrollado, se demostró que sus propiedades ópticas son susceptibles de cambios importantes en función del medio circundante. Los cambios observados son típicos de materiales que presentan una porosidad interconectada, característica que se demostrará imprescindible en la implementación de estos sistemas en celdas solares de colorante. Esta aplicación de describe con detalle en el Capítulo 5.

En el campo de la fotovoltaica se han probado capas de TiO_2 preparadas por GLAD como electrodos de trabajo en celdas solares de colorante (DSCs), estudio que se presenta en

el Capítulo 4. En principio las estructuras alineadas, como es el caso de las nanocolumnas que se obtienen por esta técnica, presentan mejores condiciones para el transporte de carga en este tipo de celdas solares.

El Capítulo 5 puede entenderse como el resultado de la combinación de los dos capítulos precedentes que, a modo de sinergia, muestra el efecto de implementar un cristal fotónico unidimensional como los descritos en el Capítulo 3 en una celda solar de colorante como las presentadas en el Capítulo 4.

En el último capítulo, Capítulo 6, se emplean capas de SiO_2 preparadas por GLAD como matriz para el crecimiento de nanopartículas de oro en su interior, las cuales presentan unas propiedades ópticas singulares en función de sus características morfológicas. Así, controlando la porosidad de la capa anfitriona se ha podido controlar la forma, el tamaño y la orientación de estas nanopartículas y obtener un material homogéneo que presenta dicroísmo. Este efecto óptico puede eliminarse selectivamente por irradiación con un láser de nanosegundos, lo que proporciona una gran capacidad de escritura y encriptación de la información. Esta posibilidad abre grandes vías de aplicación para el cifrado de mensajes y la lucha contra la falsificación.

Una vez expuestos y discutidos los resultados que comprenden este trabajo para optar al título de Doctor se encuentra el apartado "Conclusiones", en el cual se extraen las conclusiones generales más relevantes de los distintos capítulos en que se estructura la tesis.

Al final de la memoria se han añadido dos apéndices cuyo contenido, aunque relevante, podría distorsionar el discurso principal. Así, en el Apéndice 1 se encuentra una lista del instrumental empleado por orden de aparición a lo largo del texto. En él se detallan las características de cada aparato y de cómo se adquirió cada medida. El Apéndice 2 recoge información sobre la caracterización estándar de las celdas solares. Describe las dos técnicas más relevantes (curvas corriente-voltaje (I-V) y eficiencia de conversión en corriente de los fotones incidentes (IPCE)), así como la información que se obtiene de éstas.

Por último se encuentra una lista de las publicaciones, en forma de artículos científicos, relacionadas con los resultados que a continuación se discuten, así como otras publicaciones que comprenden resultados obtenidos durante el periodo de formación y trabajo de la candidata para optar al grado de Doctor.

Índice

Capítulo 1. Introducción a la técnica de deposición GLAD 5

1.1. Técnicas de deposición de láminas delgadas 6

1.1.1. Técnicas de deposición por vía húmeda 8

1.1.2. Técnicas de deposición por vía seca 8

1.2. Crecimiento de láminas delgadas preparadas por PVD a ángulo rasante 9

1.2.1. Crecimiento columnar en incidencia rasante. *Shadowing* 11

1.2.2. Capas delgadas esculturales 12

1.2.3. Crecimiento sobre sustratos rugosos 15

1.3. Propiedades y aplicaciones 16

1.3.1. Birrefringencia y quiralidad 16

1.3.2.Porosidad y superficie específica 17

1.4. Sumario y objetivo 20

Capítulo 2. Preparación y caracterización de capas delgadas preparadas por GLAD 27

2.1. Descripción del equipo GLAD 29

2.2. Preparación de capas de TiO_2 por GLAD 31

2.3. Cristalinidad 31

2.4. Caracterización microestructural de las capas preparadas por GLAD 32

2.4.1. Microestructura y topografía 32

2.4.2. GISAXS 36

2.5. Porosidad de capas GLAD 43

2.5.1. Propiedades ópticas de capas GLAD expuestas al aire 45

2.6. Sumario 47

Capítulo 3. Preparación de cristales fotónicos unidimensionales porosos 51

3.1. Preparación de las multicapas TiO_2-SiO_2 55

3.2. Caracterización microestructural 56

3.3.Caracterización óptica 57

3.3.1. Análisis de parámetros ópticos 61

3.4. Respuesta óptica frente a la infiltración de líquidos 62

3.5. Sumario 64

Capítulo 4. Preparación de celdas solares de colorante (DSCs) 67

4.1. Fabricación de las DSCs 70

4.1.1. Preparación de electrodos nanocolumnares 70

4.1.2. Preparación y ensamblado de las DSCs 71

4.2. Optimización del fotoánodo 71

4.2.1. Tiempo de inmersión 73

4.2.2. Cantidad de colorante 73

4.3. Influencia del espesor del fotoánodo 76

4.3.1. Distribución del colorante en profundidad 77

4.3.2. Caracterización fotovoltaica 78

4.4. Influencia de la microestructura del fotoánodo 80

4.4.1. Efecto de la microestructura zig-zag en las propiedades ópticas 80

4.4.2. Influencia de la microestructura sobre la eficiencia de recolección de electrones 82

4.5. Sumario 85

Capítulo 5. Integración de cristales fotónicos 1D porosos en DSCs 89

5.1. Fabricación de las DSCs 94

5.1.1. Preparación de electrodos nanocolumnares 94

5.1.2. Preparación y ensamblado de las DSCs 95

5.2. Microestructura 95

5.3. Caracterización óptica y fotovoltaica 97

5.4. Sumario 103

Capítulo 6. Preparación de sistemas mixtos Au/SiO_2 107

6.1. Preparación de sistemas mixtos Au/SiO_2 111

6.2. Caracterización estructural de las nanopartículas de oro 113

6.3. Caracterización óptica de los sistemas Au/SiO_2 118

6.3.1. Simulación del comportamiento óptico de los sistemas Au/SiO_2 120

6.3.2. Respuesta angular de los sistemas Au/SiO_2 123

6.4. Influencia de la irradiación láser 125

6.5. Encriptación óptica 126

6.6. Sumario 128

Conclusiones 133

Apéndice 1. Información técnica 135

Apéndice 2. Caracterización fotovoltaica 139

Lista de Publicaciones 141

Capítulo 1.

Introducción a la técnica de deposición GLAD

Se define **recubrir** como "depositar o extender algo sobre la superficie de otra cosa". Ese "algo" es a lo que nosotros llamamos **recubrimiento**. Usualmente, los recubrimientos se emplean con el fin de modificar (mejorar o añadir) una o varias propiedades del sustrato sobre el que se depositan, como puede ser adhesión, resistencia contra la corrosión, al desgaste, dureza, mojado, decoración, etc.

A lo largo de la historia se han empleado recubrimientos con muy diversos fines, los más destacados han sido la protección y la decoración. Un ejemplo de esta aplicación se encuentra en las cerámicas decoradas con lustre, técnica que surge en el siglo IX en Persia y que fue introducida en Europa por el sur de España. Sobre la arcilla se aplicaba un esmalte que contenía cationes de metales nobles, los cuales se reducían al cocer las piezas en hornos deficientes en oxígeno, obteniéndose así una fina capa del metal correspondiente que coloreaba la pieza [1].

El desarrollo tecnológico en el campo de los recubrimientos ha suscitado mucho interés dada la posibilidad de modificar las propiedades del material que se recubre otorgándole unas características que lo hagan idóneo para una aplicación determinada de forma "barata y sencilla".

De hecho, conforme ha avanzado tanto el conocimiento de los materiales como la tecnología de procesado de éstos, se han desarrollado un gran número de técnicas muy diversas para la deposición de recubrimientos, las cuales proporcionan un control exhaustivo sobre la composición química y las propiedades físicas de éstos, lo que ha llevado a la creación del término actual de "lámina delgada".

Se entienden por capas o láminas delgadas las capas de un material en el rango de fracciones de nanómetro hasta varios micrómetros de espesor. El término no se aplica normalmente a cubrimientos como pinturas o barnices, que suelen ser mucho más gruesos [2].

Las aplicaciones actuales de los recubrimientos y capas delgadas son muy numerosas y, aunque se incluyen los fines más clásicos comentados anteriormente, el desarrollo tecnológico moderno ha abierto nuevas aplicaciones en los que las láminas delgadas cobran una gran importancia en campos tan diversos como la microelectrónica, la óptica, las celdas fotovoltaica, microfluídica, etc.

Mediante el uso de los modernos métodos de fabricación desarrollados en los últimos años pueden depositarse láminas delgadas de cualquier tipo de material como metales, óxidos y compuestos orgánicos. Sin embargo, para que un recubrimiento sea útil debe poseer todas o casi todas las propiedades siguientes, además de las requeridas para la aplicación final [2-5].

i) Estabilidad química en el entorno en el que se use.
ii) Buena adherencia a la superficie que cubre (sustrato).
iii) Espesor uniforme.
iv) Composición química controlada.
v) Baja densidad de imperfecciones.

Así, el empleo de una técnica de deposición u otra o de un material u otro dependerá del resultado final que se desee obtener, teniendo en cuenta los parámetros propios de los tres elementos implicados: recubrimiento, sustrato y técnica.

Aunque existen numerosos métodos y variantes de deposición que se han ido desarrollando para cubrir las necesidades actuales, a continuación se hará un repaso por las principales técnicas a fin de contextualizar la deposición en fase vapor a ángulo rasante, cuyo uso constituye la columna vertebral de esta Tesis.

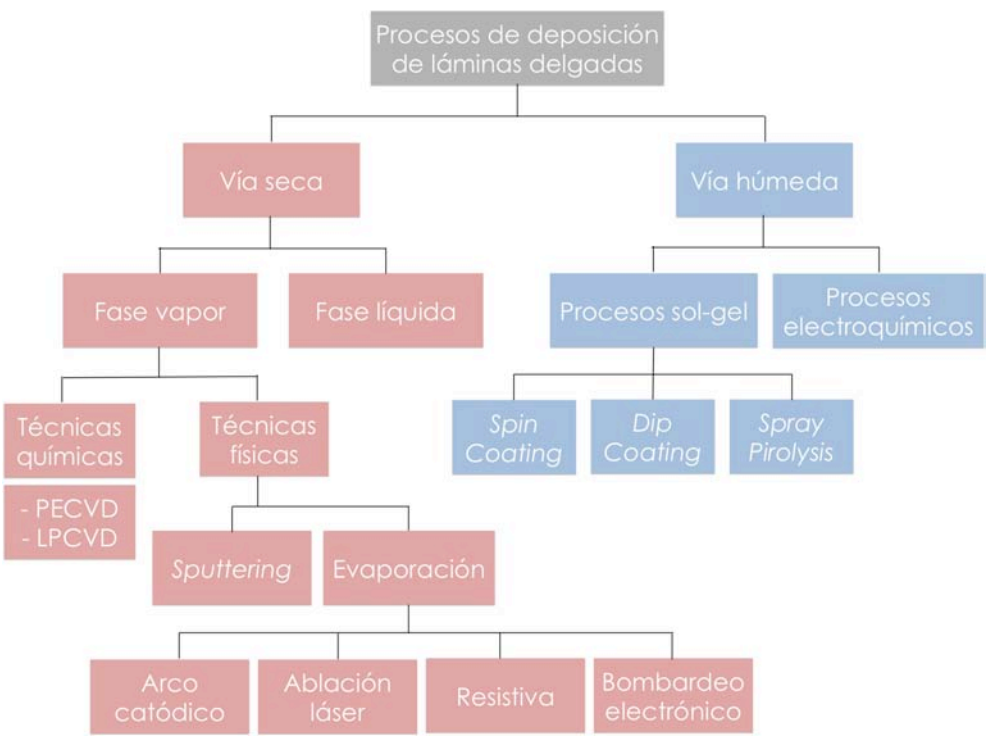
1.1. Técnicas de deposición de láminas delgadas

En las últimas décadas se han desarrollado numerosos métodos de preparación de láminas delgadas con el fin de obtener recubrimientos con la mayor variabilidad posible, ya que la aplicabilidad de éstos depende tanto de su composición como de su microestructura. De este

modo, la diversificación de las vías de preparación aumenta la gama de recubrimientos disponibles, así como las posibilidades para el diseño eficaz de dispositivos finales.

Las técnicas de deposición al uso pueden clasificarse atendiendo a numerosas características, en el caso que nos ocupa la distinción la haremos según el medio de operación, agrupándolas en técnicas por vía húmeda o por vía seca. La denominada vía húmeda implica el empleo de disolventes o medios líquidos de reacción, mientras que la vía seca prescinde de éstos y suele conllevar elementos en fase vapor. Esta condición implica generalmente el uso de sistemas de vacío o atmósfera controlada a fin de evitar que el vapor del material deseado reaccione con los componentes del aire circundante. Además de estos procesos, existen tratamientos superficiales que, si bien no son propiamente de deposición, generan cambios en la superficie del sustrato modificando así las propiedades físico-químicas de éste. Este grupo de técnicas, entre los que se enmarcan la implantación iónica o tratamientos láser entre otros, no serán objeto de esta discusión [2-6].

A continuación se muestra un diagrama de las principales técnicas de deposición de láminas delgadas (Esquema 1). En esta Introducción se profundiza en la vía seca, concretamente en los métodos que emplean materiales en fase vapor, dado que son el principal objetivo de esta Tesis.



Esquema 1. Diagrama de las principales técnicas de preparación de láminas delgadas.

1.1.1. Técnicas de deposición por vía húmeda

Como se ha definido anteriormente, las técnicas por vía húmeda son todas aquellas que implican el empleo de un medio líquido durante el proceso de deposición de la capa delgada. Los métodos más empleados que se engloban dentro de este grupo son los derivados de procesos sol-gel y electroquímicos.

Los procesos sol-gel son métodos basados en reacciones de hidrólisis y condensación a partir de los alcóxidos de metales de transición y posterior tratamiento térmico. Los más empleados son: *Dip Coating*, *Spin Coating* y *Spray Pirolysis* (Nebulización). Por otro lado, los procesos electroquímicos conllevan la aplicación de una corriente eléctrica para inducir una reacción química que dé lugar al depósito sobre un sustrato polarizado.

1.1.2. Técnicas de deposición por vía seca

Las técnicas por vía seca pueden dividirse a su vez en dos grandes grupos, atendiendo a si el proceso de deposición implica sólo cambios físicos (*Physical Vapour Deposition* o PVD) o, por el contrario, conlleva reacciones químicas (*Chemical Vapour Deposition* o CVD).

Técnicas químicas

En la técnica de deposición química en fase vapor los reactivos gaseosos reaccionan en las proximidades del sustrato, dando lugar a un depósito sólido que conformará la capa y diversos subproductos gaseosos que son eliminados del medio de reacción. Este proceso se lleva a cabo en condiciones de vacío o con una atmósfera controlada dependiendo del proceso concreto. Pueden dividirse en varios métodos de trabajo atendiendo al modo de activación de los vapores de reacción, CVD de baja presión (LPCVD), activación térmica, y CVD asistida por plasma (PECVD).

Técnicas físicas

Estas técnicas pueden, a su vez, considerarse divididas en dos dependiendo del estado de agregación del material cuando éste llega al sustrato. Pueden encontrarse técnicas en fase líquida, en las cuales lo más común es introducir el sustrato en un fundido del material que se desea depositar; y en fase vapor, aquellas en las que el material llega al sustrato en estado gaseoso. A continuación se desarrollarán estas últimas.

En estos procesos se parte del material que se pretende depositar en estado sólido para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o por bombardeo con partículas energéticas (iones, electrones, fotones). Así, las distintas técnicas de deposición englobadas en este grupo se diferenciarán principalmente en la manera de obtener el vapor del material objetivo. Las más empleadas son:

Desbastado iónico (*Sputtering*): es un proceso mediante el cual se extraen átomos o pequeños agregados atómicos de la superficie de un sólido como consecuencia del bombardeo de la superficie con iones de alta energía cinética.

Evaporación por ablación láser: se enfoca sobre el material que se quiere evaporar un láser pulsado de alta energía. Cuando la fluencia del láser excede el umbral de ablación del material, se rompen los enlaces químicos y el material se fractura generando un plasma. La pluma creada se expande en el vacío o en la atmósfera reactiva antes de condensar en el sustrato.

Evaporación por arco catódico: se utiliza un arco eléctrico para vaporizar material de un cátodo. El material vaporizado se condensa en un sustrato formando una lámina delgada.

Evaporación resistiva: quizás el método más simple de deposición en fase vapor. Consiste en el calentamiento del material que se desea evaporar y posterior condensación de éste en el sustrato.

Evaporación por bombardeo electrónico: un haz de electrones se acelera hasta 5-10 KeV y se focaliza sobre la superficie del material con el que se desea cubrir. Tras el impacto, la energía de los electrones se transforma mayoritariamente en calor por lo que el material sublima o se evapora. Esta técnica es idónea para la deposición de materiales refractarios, ya que poseen una temperatura de evaporación muy alta, por lo que el empleo de la evaporación resistiva queda prácticamente descartado.

1.2. Crecimiento de láminas delgadas preparadas por PVD a ángulo rasante

Comúnmente los sustratos que se desean recubrir por PVD se colocan con orientación perpendicular a la línea de llegada del material incidente a fin de obtener recubrimientos compactos y homogéneos. Se trata generalmente de técnicas *line of sight*, es decir, métodos muy direccionales en los que el vapor, muy colimado, sale de un foco puntual con una trayectoria que no se ve alterada por choques con otras especies hasta su llegada al sustrato. Ejemplos típicos de estos métodos son la evaporación térmica y por bombardeo electrónico.

Existe una variante de esta técnica que consiste precisamente en colocar los sustratos de manera que la trayectoria del flujo de material a depositar forme un ángulo distinto de 0° con la normal de la superficie a recubrir, a esta variante se le denomina deposición a ángulo oblicuo. Cuando el ángulo formado es alto se denomina deposición a ángulo rasante (*GLancing Angle Deposition*, GLAD) [7-13]. Los recubrimientos que se obtienen con esta geometría son de gran interés al poseer propiedades ópticas y mecánicas anisótropas [8-11], sin embargo, fueron necesarios grandes avances en técnicas de caracterización, por ejemplo el

desarrollo de la microscopía electrónica, para corroborar el crecimiento y la microestructura singular que presentan estas capas [11, 12]. Las capas preparadas mediante esta técnica, que a partir de este punto nombraremos como GLAD, son la base de esta Tesis, por lo que, a partir de este momento, el discurso de esta introducción se va a centrar en ellas.

En la Figura 1 se muestra un esquema de los parámetros geométricos de la técnica GLAD. Se trata de dos ángulos que denominamos ángulo de deposición o cenital (α) y ángulo acimutal (ϕ). Estos parámetros gobiernan la morfología final de las capas preparadas por este método, más adelante se muestra cómo.

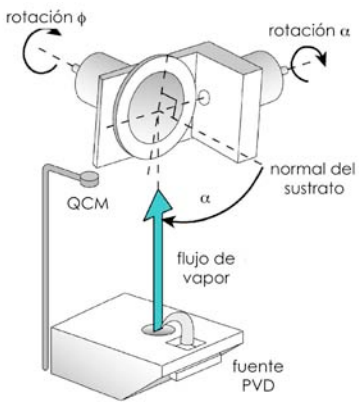


Figura 1. Esquema de un sistema de deposición GLAD. Se señalan los parámetros geométricos más relevantes.

Como se ha explicado en la sección anterior, la deposición desde fase vapor involucra la transformación de fase del material en estado gaseoso desde su estado sólido [2-5, 14]. Por tanto, cuando los átomos o moléculas alcanzan la superficie del sustrato se pueden producir distintos procesos según sea la energía y el tipo de interacción adsorbente/adsorbato. El predominio de unos procesos u otros da lugar a distintos tipos de nucleación, etapa de gran importancia a la hora de obtener distintas microestructuras. En el caso de los depósitos obtenidos por GLAD el modelo de nucleación de más relevancia es el de Volmer-Weber, que describe la formación de núcleos tridimensionales, resultado de una interacción energéticamente más favorable entre los átomos o moléculas de vapor que con la superficie del sustrato [2-5].

Otro factor que determina el modo de crecimiento de las capas preparadas por PVD es el de la difusión superficial. Este proceso está altamente asociado a la temperatura del sustrato [14]. Se han publicado varios modelos de zona de estructuras (*Structure Zone Mode*, SZM) que asocian distintas microestructuras de crecimiento con la relación entre la temperatura de evaporación del material (T_m) y la temperatura a la que se encuentra el sustrato durante la deposición (T_s) [15-18]. Uno de los más conocidos es el modelo de Thornton

[18] que relaciona la presión de trabajo y la temperatura del sustrato en muestras preparadas por *sputtering*. Aunque el número de zonas varía de un modelo a otro, todos ellos coinciden en que en la Zona I, correspondiente a temperaturas bajas del sustrato (por debajo de 0.3 veces la temperatura de evaporación del material de interés), los procesos de difusión se encuentran minimizados, por lo que la microestructura se compone de columnas cónicas cuyo diámetro aumenta con la T_s. En la técnica GLAD esta es la zona de mayor importancia, ya que la difusión superficial está limitada, favoreciéndose el crecimiento columnar. Esta situación se corresponde además con el caso que nos ocupa, dado que todas las capas que se presentarán en capítulos posteriores se prepararon sin calentar el sustrato.

Teniendo en consideración estos factores y a tenor de la geometría descrita para la colocación de los sustratos en la técnica GLAD (Figura 1) se describirá a continuación de forma simplificada el mecanismo de crecimiento de las capas crecidas por este método.

1.2.1. Crecimiento columnar en incidencia rasante. *Shadowing*

Supongamos un sustrato plano colocado en geometría GLAD. Al comenzar la deposición el vapor llega a su superficie condensándose sobre ésta dando lugar a la formación de los primeros núcleos que, según del modelo de Volmer-Weber, son núcleos tridimensionales. Esta circunstancia produce que se genere, en los primeros estadios de crecimiento de la capa delgada, una rugosidad aleatoria. Tan pronto como esto ocurre, comienza rápidamente a adquirir importancia un efecto de sombra (*shadowing*), hasta convertirse en el factor dominante en el crecimiento de la capa. Así, el material que llega a continuación se depositará preferentemente sobre los núcleos formados y no sobre las zonas de sombra. Este efecto se describe en la Figura 2.

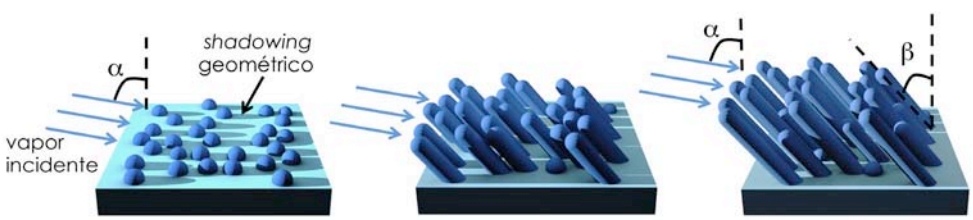


Figura 2. Esquema del crecimiento columnar en condiciones de GLAD. Se han marcado los parámetros geométricos fundamentales: el ángulo de deposición (α) y el ángulo de inclinación de las columnas (β).

La importancia de los efectos de sombra aumenta conforme lo hace el crecimiento de la capa, ya que sólo la parte superior de los núcleos reciben material. Se desarrolla de esta manera una estructura de columnas inclinadas en la dirección del flujo incidente, tal y como se muestra en la Figura 2. Sin embargo, aunque cabría esperar que el ángulo de inclinación (β) fuera similar al ángulo de llegada del material (α), se demuestra en la práctica que éste

es siempre menor. Este hecho ha sido corroborado mediante la evaporación de una amplia variedad de materiales bajo muy diferentes condiciones de deposición. Así, uno de los primeros objetos de estudio se centró en la predicción de la inclinación de estas columnas [19], tema que hoy día sigue suscitando un gran interés científico.

Uno de los primeros modelos que se propusieron fue la relación propuesta por Nieuwenhuizen y Haanstra [20] conocida como la regla de la tangente (Ecuación 1):

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta \qquad \text{(Ec. 1)}$$

Esta sencilla ecuación proporciona un cierto acuerdo con los resultados experimentales cuando el ángulo de incidencia (α) es relativamente bajo. Sin embargo, conforme la incidencia se hace más rasante, los resultados se desvían progresivamente de los previstos por el modelo. Para explicar mejor los resultados experimentales, se han desarrollado varios modelos que relacionan el ángulo de deposición con el ángulo de inclinación [21-25], aunque la alta dependencia de la estructura columnar con las condiciones de deposición dificultan la elección de un modelo u otro para predecir con exactitud la morfología columnar. Uno de los modelos más actuales, desarrollado en nuestro grupo de investigación, es el propuesto por Álvarez *et al.*, el cual incluye un factor que da cuenta de una interacción de corto alcance entre las partículas de la fase gaseosa y la superficie del material, con lo que logra un buen acuerdo para capas de óxidos inorgánicos [25].

Otro factor que condiciona la estructura de las columnas es la difusión superficial de las especies que aterrizan sobre la misma. Al aumentar la temperatura del sustrato se pueden alterar la forma, el tamaño y la orientación de las columnas [26, 27]. Incluso, este parámetro puede ser limitante a la hora de obtener una morfología columnar, ya que si la difusión superficial es muy alta el efecto geométrico de sombra se puede llegar a perder. Sin embargo, como se comentó anteriormente, en las muestras objeto de estudio de esta Tesis no se consideró esta variable, por lo que no se discutirán las tendencias microestructurales de las capas GLAD según este parámetro.

En resumen, el *shadowing* o efecto de sombra aparece como consecuencia de factores tales como la formación de núcleos tridimensionales que dotan a la superficie del sustrato de una rugosidad que, en principio, no tiene; la baja o nula difusión de los átomos o moléculas que forman el vapor a su llegada a la superficie del sustrato y una geometría de llegada del flujo incidente distinta de la normal a la superficie a recubrir.

1.2.2. Capas delgadas esculturales

En 1995, Robbie, Brett y Lakhtakia prepararon mediante GLAD capas de fluoruro de magnesio y fluoruro de calcio, con la novedad experimental añadida de mantener un giro lento y constante del portamuestras durante la deposición. Como resultado obtuvieron columnas bien definidas de morfología helicoidal [28] confirmando que, mediante cambios en

los parámetros geométricos durante la preparación de estas capas, se puede esculpir a voluntad la morfología de las columnas que las integran.

El término capa escultural (del inglés *Sculptured Thin Film*) se emplea para designar capas con estructura columnar cuya orientación se ha modificado durante su crecimiento [29-31]. Puede diseñarse una amplia variedad de morfologías al producir cambios en los ejes de rotación fundamentales (α y ϕ), por separado o conjuntamente, durante la preparación de capas por GLAD [28, 30, 32-38]. Todas éstas están basadas en microestructuras básicas y la combinación entre ellas puede dar lugar a microarquitecturas más complejas.

En la Figura 3 se presentan los cuatro arquetipos básicos que se obtienen al variar uno de los parámetros fundamentales de la geometría GLAD, el ángulo acimutal (ϕ). Se observa que al mantener la orientación del sustrato constante durante todo el proceso de fabricación se obtienen capas formadas por nanocolumnas inclinadas dirigidas hacia la fuente de evaporación (a). La rotación del sustrato 180° a intervalos fijos de deposición da lugar a lo que puede considerarse un apilamiento de nanocolumnas con direcciones de crecimiento alternas (morfología zig-zag, (b)). Si el sustrato se gira a una velocidad angular baja y constante durante toda la preparación, las columnas se esculpen en forma helicoidal (c). Por último, al aumentar la velocidad de giro del sustrato la forma helicoidal se pierde, originándose una morfología columnar con orientación perpendicular a la superficie del sustrato (columnas verticales, (d)). Conviene resaltar que en todos estos casos el ángulo de deposición (α) permaneció constante durante todo el proceso de deposición.

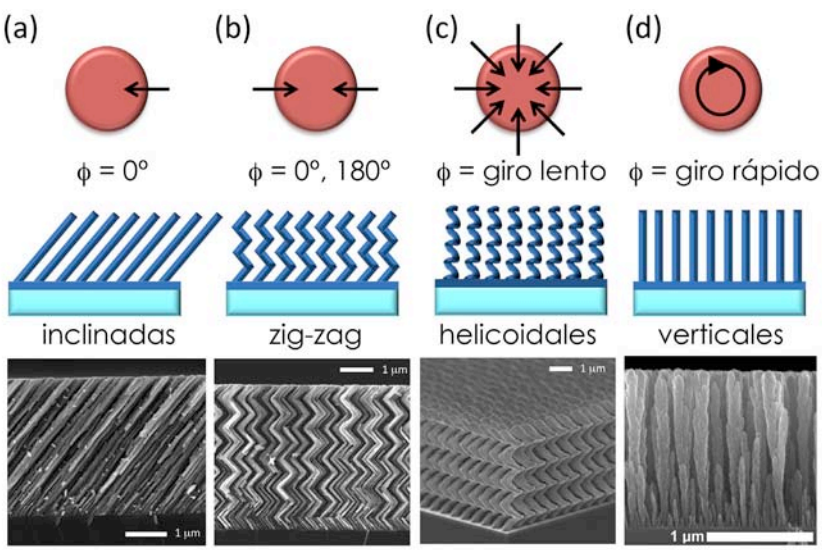


Figura 3. Esquema de los cuatro arquetipos básicos obtenidos por GLAD dependiendo de los cambios realizados en el ángulo acimutal (ϕ) durante la deposición. Cada caso se acompaña de una micrografía SEM correspondiente al tipo de microestructura específico conseguido. Las columnas "inclinadas" y "zig-zag" se prepararon en nuestro laboratorio mientras que las "helicoidales" y las "verticales" se han extraído de las referencias [39] y [40] respectivamente.

Los cambios en el ángulo acimutal del sustrato respecto a la fuente de vapor otorgan la capacidad de esculpir la forma del depósito resultante, aunque también se ha reportado la influencia de α en el diseño de nuevas arquitecturas. Se añade así una variable que amplía el catálogo de estructuras que se pueden diseñar mediante esta técnica de deposición. Un ejemplo de la influencia del ángulo de deposición se muestra en la Figura 4. Puede observarse cómo cambios periódicos en la orientación del sustrato durante la deposición del material influyen en la morfología y densidad de la capa (a) [37], incluso pueden crearse "tapaderas" de cierre al colocar el sustrato en posición perpendicular al flujo de material (b).

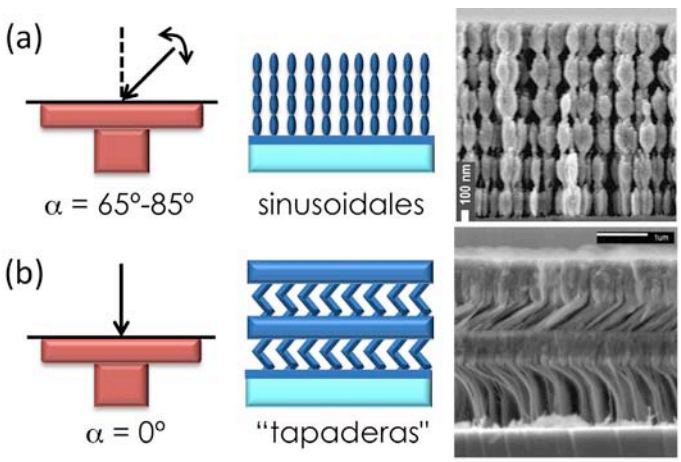


Figura 4. Diseños de distintas arquitecturas obtenidas mediante GLAD variando el ángulo de deposición (α) durante la preparación de las muestras, y micrografías SEM representativas de cada estructura. La imagen de columnas "sinusoidales" se ha extraído de ref. [37], mientras que la capa que muestra "tapaderas" corresponde a la ref. [41].

A pesar de que la llegada a la superficie plana del sustrato del material en fase gaseosa es un proceso aleatorio, el fenómeno de sombra que gobierna el crecimiento está limitado por la dirección del flujo. Por este motivo, la sombra que proyecta una columna en crecimiento sobre la superficie es siempre paralela a éste. Este hecho provoca que en la dirección perpendicular al flujo (donde no existe *shadowing*) se produzca un apilamiento de las columnas (*bundling*). Estos agregados de columnas se conocen como *bundles* y se encuentran separados unos de otros por canales más amplios derivados del *shadowing* [42]. Este fenómeno es dependiente del material que se evapore, por lo que en algunos casos se hace más evidente que en otros. En cualquier caso es una característica del crecimiento direccional con incidencia rasante [42]. Como resultado se obtiene un recubrimiento anisótropo en las direcciones paralela y perpendicular a la llegada del flujo. Esto se observa en la Figura 5 en la que se muestra una micrografía SEM en superficie de una capa de SiO_2 en la que pueden distinguirse los *bundles* y los canales paralelos a éstos, además de un esquema representativo.

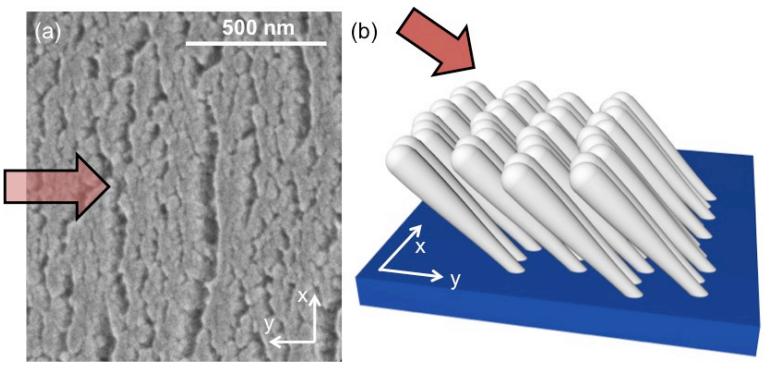


Figura 5. (a) Imagen SEM en superficie de una capa de SiO_2 preparada mediante GLAD con ángulo de deposición 70º, la flecha indica la dirección de llegada del flujo de material. (b) Esquema de la formación de *bundles*.

1.2.3. Crecimiento sobre sustratos rugosos

Se ha mostrado que al emplear sustratos planos el crecimiento columnar está en dominado por los efectos de nucleación. Éstos son de naturaleza estadística, por lo que las columnas resultantes sobre la superficie poseen tamaños y posiciones aleatorias [43, 44].

Si bien el proceso de nucleación sobre un sustrato plano es un proceso estocástico, el crecimiento, dominado por el efecto balístico de sombra a partir de los núcleos creados, no lo es. Por tanto cabe pensar que si los sustratos están modificados con una rugosidad controlada en su superficie, se producirán cambios significativos en el recubrimiento resultante. Así, mediante el control de la forma, el tamaño y el espaciado de las semillas empleadas puede controlarse la distribución de las columnas preparadas por GLAD, creciendo las mismas de forma preferente sobre estas semillas por efecto del *shadowing* [45, 46]. La Figura 6 muestra la notable diferencia de distribución entre una zona del sustrato plano (izquierda) y otra que fue modificada antes de la deposición (derecha).

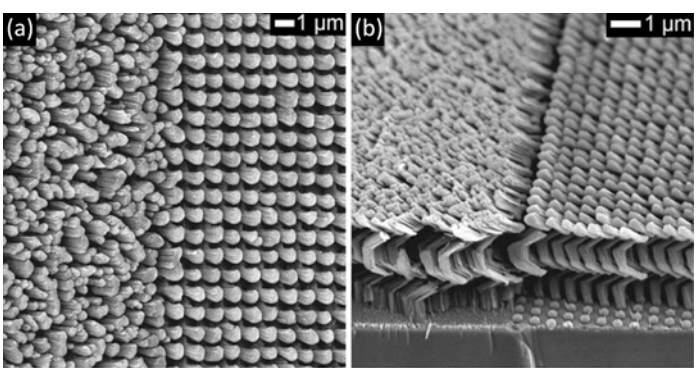


Figura 6. Micrografía SEM en vista superficial (a) e inclinada (b) de columnas helicoidales preparadas por GLAD. En ambos casos el sustrato es completamente plano en la zona izquierda mientras que en la zona de la derecha se observa una modificación superficial con semillas de distribución periódica. Imágenes extraídas de ref. [46].

Las primeras imágenes de capas preparadas mediante GLAD sobre sustratos modificados empleando litografía por haz de electrones, fueron presentadas en 1999 por Malac *et al.* [47]. Desde entonces ésta [48-51] y otras técnicas tales como el estampado [52], la litografía óptica [46, 53-56], el auto-ensamblado de nanoesferas [57, 58], etc. se han empleado a fin de controlar la distribución y tamaño de las columnas que conforman los recubrimientos GLAD.

En el desarrollo de esta Tesis doctoral no se han empleado sustratos modificados, sin embargo estos resultados son importantes a la hora de depositar materiales diferentes de modo alternado (Capítulos 3 y 5), pues puede considerarse que las cabezas de las nanocolumnas de la capa anterior actúan a modo de semillas de sombra para la siguiente.

1.3. Propiedades y aplicaciones

Las propiedades de los recubrimientos preparados mediante GLAD van a depender en gran medida del material del que se componga. No obstante un aspecto destacable y presente en la mayoría de las capas preparadas por esta técnica es que ciertas propiedades de las mismas presentan anisotropía.

Un ejemplo lo encontramos en las propiedades magnéticas que exhiben los recubrimientos de materiales ferromagnéticos preparados de esta manera [13, 59-66], los cuales se caracterizan por tener una dirección más favorable energéticamente para su magnetización y que difiere de su dirección perpendicular.

Además esta técnica nos permite tanto la co-deposición de varios materiales al mismo tiempo para crear sistemas multicomponente [67-69], como la construcción de multicapas [70, 71] o estructuras *core-shell* [72], lo que aumenta considerablemente la aplicabilidad de estos sistemas [73, 74].

1.3.1. Birrefringencia y quiralidad

A consecuencia de la singular morfología que presenta este tipo de capas surge la dependencia geométrica que sufre el índice de refracción del material depositado. Este fenómeno ha sido, y es, objeto de numerosos estudios, pues un control preciso sobre la estructura y composición de este tipo de recubrimientos hace de esta técnica una candidata ideal en el diseño y la fabricación de materiales para aplicaciones en el campo de la óptica.

La anisotropía óptica propia de estas láminas se observó por primera vez en capas metálicas [75] que mostraban absorción preferente para una polarización de la luz frente a la polarización perpendicular, a este fenómeno se le conoce como dicroísmo. Más tarde, se corroboró también la birrefringencia (diferencia entre los valores de índice de refracción para las polarizaciones perpendicular y paralela al eje de anisotropía) que poseen los recubrimien-

tos de materiales transparentes tales como óxidos metálicos [76, 77]. En ambos casos la anisotropía se maximiza al comparar la respuesta óptica entre luz polarizada alineada en paralelo o perpendicular al plano de deposición [75-79], por lo que ésta se asocia a la estructura y no a la cristalinidad o efectos de estrés presente en otros sistemas. Esta característica se intensifica cuando en la capa la presencia de *bundles* se hace notable.

La Figura 7(a) muestra la evolución de la birrefringencia en función del ángulo de deposición para capas de TiO_2 depositadas mediante GLAD. Estos valores se han obtenido mediante la simulación de los espectros de transmisión de UV-Visible empleando luz polarizada en la dirección paralela y perpendicular al eje de la anisotropía. Se presenta además una imagen de SEM en superficie (Fig. 7(b)) para el caso de la capa preparada a un ángulo de deposición de 70º, en la que se aprecia el apilamiento de las nanocolumnas que se produce durante la deposición. El recuadro muestra la transformada de Fourier de la imagen, la distribución de intensidad da cuenta de la anisotropía estructural que presenta la muestra en superficie.

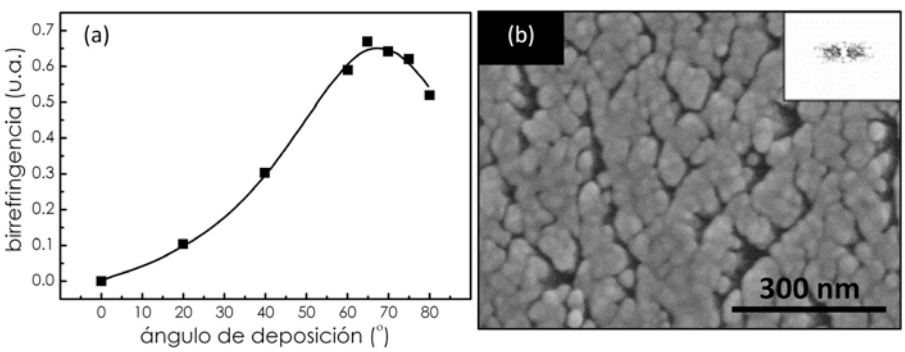


Figura 7. Figura adaptada de la referencia [77] que muestra (a) la birrefringencia obtenida para capas de TiO_2 preparadas mediante GLAD a distintos ángulos de deposición y (b) una micrografía SEM en vista superficial de columnas de TiO_2 preparadas mediante GLAD donde se evidencia la formación de *bundles*. El recuadro muestra la transformada de Fourier (FFT) de la imagen.

Otro caso de cómo la estructura puede modificar las propiedades ópticas del material se encuentra en las columnas nanométricas helicoidales, las cuales muestran rotación en el plano de polarización de la luz de manera parecida a como lo hacen los cristales líquidos colestéricos [32]. Esta singular característica asociada a la estructura quiral de las columnas ha sido objeto de numerosos estudios, tanto experimentales como teóricos [24, 80, 81].

1.3.2. Porosidad y superficie específica

Hasta ahora se ha discutido la estructura que adopta el material evaporado para conformar la lámina depositada mediante GLAD, destacándose el exhaustivo control que se puede lograr sobre su microestructura. Esta precisión en el desarrollo morfológico está directamente

asociada con el control de la porosidad, parámetro de gran relevancia para muy diversas aplicaciones.

Este tipo de capas presentan mesoporosidad y microporosidad (empleando la definición de la IUPAC que fija el radio mayor de los microporos en 2 nm, constituyendo la mesoporosidad aquellos de mayor tamaño [82]) modelable mediante los parámetros de deposición [40], lo que les confiere unas características idóneas para su empleo en numerosos campos [39, 83] como recubrimientos antirreflectantes, cristales fotónicos porosos, canales para microfluídica, sensores, matriz anfitriona para la fabricación de materiales híbridos, etc.

Aplicaciones relacionadas con la mesoporosidad

Por lo general se observa que al aumentar el ángulo de deposición (α) la porosidad también aumenta [77], ya que las columnas se encuentran más separadas entre sí creando una especie de canales abiertos a la interfase capa-aire. Uno de los resultados más inmediatos derivado de este fenómeno es la disminución del índice de refracción efectivo del depósito [84], por lo que el empleo de capas de óxidos transparentes (p. ej. SiO_2 y TiO_2) como recubrimientos antirreflectantes se ha convertido en una de las aplicaciones estrella de la técnica GLAD [85, 86].

En esta misma línea, la capacidad de cambiar durante el proceso de crecimiento de las capas los parámetros geométricos de deposición para esculpir a voluntad su microestructura, ha dado como resultado la posibilidad de fabricación de reflectores de Bragg o cristales fotónicos unidimensionales, los cuales se caracterizan por poseer una modulación periódica de su índice de refracción en la dirección normal al sustrato [87]. En la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos de este tipo de materiales preparados mediante GLAD para los que se han inducido cambios periódicos en la porosidad de capas de TiO_2 e ITO (*Indium Tin Oxide*) [88-90]. Además, al ser una porosidad abierta al medio circundante, estos cristales fotónicos se han empleado como sensores de humedad [91-93] ya que al condensar el vapor de agua dentro de sus poros, el índice efectivo aumenta produciendo un cambio en el color de reflexión propio de estos materiales. Puede encontrarse información más detallada sobre este tipo de materiales en el Capítulo 3 de esta Tesis.

Otro ejemplo de que la mesoporosidad de estos sistemas es crucial para sus aplicaciones potenciales, es su implementación en dispositivos microfluídicos. La capacidad, inherente a técnicas direccionales como es el caso del GLAD, de poder emplear máscaras sobre los sustratos a recubrir, hace posible la deposición por zonas y, por tanto, la creación de canales con distinta densidad de material, algo que ha resultado de utilidad para el uso de capas esculturales en este campo de aplicación [94-98].

Aplicaciones relacionadas con la microporosidad

Una de las consecuencias inmediatas de la presencia de microporosidad es el aumento de superficie específica en el recubrimiento. Al tratarse de láminas delgadas, la estimación precisa de su área superficial se dificulta ya que la cantidad de material del que se dispone para el análisis es muy baja. Pueden encontrarse varios trabajos experimentales en los cuales se mide esta propiedad [99-101], sin embargo los valores tienen una fuerte dependencia del material empleado en el recubrimiento, por lo que no es posible generalizar el resultado de manera cuantitativa. No obstante, una tendencia que sí parece estar clara, y que reportaron por primera vez Suzuki y Taga [102] mediante simulaciones teóricas, es que la superficie específica de las capas columnares crecidas por GLAD aumenta con el ángulo de deposición hasta llegar a un máximo ($\alpha \approx 70°$) a partir del cual vuelve a disminuir.

Otra consideración que debe tenerse en cuenta a la hora estudiar la superficie específica de estos recubrimientos es que, al comienzo de la deposición aparecen numerosas columnas pequeñas que contribuyen al aumento del área superficial [14]. Sin embargo, al continuar el crecimiento, por el efecto de sombra explicado con anterioridad, algunas columnas crecen a expensas de otras, por lo que la superficie específica de la capa no aumenta de manera lineal con el espesor.

La posibilidad de preparar sistemas alineados con un área superficial elevada (en comparación con otros sistemas alineados monocristalinos que no presentan microporosidad alguna) ha dado lugar a una amplia variedad de aplicaciones dentro de las cuales cabe destacar el empleo de estos sistemas como matrices anfitrionas para en el desarrollo de materiales híbridos.

Como ejemplo de esta aplicación tenemos la adsorción de moléculas orgánicas fluorescentes que añaden propiedades ópticas y "sensoras" a películas de TiO_2 y SiO_2 transparentes. En nuestro grupo se ha desarrollado el empleo de moléculas de la familia de las rodaminas para aplicaciones en comunicaciones ópticas intrasatélites basadas en procesos de transferencia energética [103-106]. En esta línea, también se han empleado moléculas de la familia de las porfirinas como material huésped de estos recubrimientos en el desarrollo de sensores, ya que sus propiedades ópticas se ven modificadas ante cambios en el pH del medio [107] o en presencia de determinados gases o compuestos volátiles [108, 109].

Otro gran número de aplicaciones surgen de la posibilidad de derivatizar la superficie de capas de óxidos metálicos. Recién depositados, éstos se caracterizan por poseer grupos hidroxilo, lo que los hace unos excelentes candidatos para su funcionalización mediante reacciones químicas basadas en silanos. De esta manera, se han podido controlar las propiedades de mojado de estos recubrimientos [110, 111], pudiéndose además ampliar la variedad de especies que se pueden incorporar a las capas al modificar las características químicas superficiales de estas.

Conviene señalar también diversos trabajos que utilizan capas de TiO_2, crecidas por GLAD, para la fabricación de celdas solares de colorante [112-114] o híbridas empleando materiales poliméricos como transportadores de huecos [115], así como para la fotocatálisis de degradación de compuestos orgánicos [116-118].

Por último, cabe mencionar la aparición en estos últimos años de trabajos en los que se muestran procesos electroquímicos que emplean como electrodo capas de ITO y TiO_2 preparadas mediante GLAD [119-122].

1.4. Sumario y objetivo

El empleo de métodos direccionales de crecimiento de láminas delgadas, tales como la deposición física en fase vapor (PVD), unido a una configuración geométrica de incidencia rasante (GLAD), da como resultado capas de morfología columnar. Estas capas pueden ser esculpidas en formas más complejas al variar los dos parámetros geométricos fundamentales de la técnica: el ángulo cenital o de deposición (α) y ángulo acimutal (ϕ).

La singular microestructura que presentan estos recubrimientos origina una anisotropía característica de sus propiedades fundamentales. Además, el exhaustivo control que proporciona la técnica sobre el espesor y la porosidad de las capas resultantes, hacen que estos materiales presenten una gran versatilidad para su aplicación en muy diversos campos de actuación.

El objetivo de esta Tesis abarca tanto una mejor comprensión de las características morfológicas de este tipo de recubrimientos a fin de emplearlos como material anfitrión, como el estudio su comportamiento en aplicaciones en el campo de la fotónica y la fotovoltaica. Para ello, tras repasar y contextualizar la técnica que sirve de hilo conductor de esta Tesis, los capítulos siguientes abordan tanto nuevos métodos de caracterización para este tipo de sistemas (Capítulo 2) como el estudio de diversas aplicaciones en las que se emplean este tipo de recubrimientos (Capítulos 3-6). Cuando sea necesario, la información recogida en esta Introducción se ampliará para proporcionar una visión más exhaustiva del tema.

Referencias

1. A. Fuga, *Técnicas y Materiales del Arte*, 2004, Electra, Madrid.
2. J.M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, 2003, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.
3. L.I. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, 1970, McGraw-Hill, USA.
4. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2002, Academic Press, San Diego, USA.
5. T.L. Brown, H.E. LeMay, B.E. Bursten and J.R. Burdge, *Química. La ciencia central*, 2004, Pearson education, Mexico.
6. H.K. Pulker, *Coatings on Glass*, 1984, Elsevier, Amsterdam-Oxford-NY-Tokio.
7. A. Kundt, Annalen Der Physik, 1886, **27**, 59.
8. F. Kaempf, *Size and reasons for the double refraction and artificial mirrors and origin of double refraction in metals*, Annalen Der Physik, 1905, **16**, 308.
9. C. Maurain, *Dichroism, birefringence and conductibility of thin metallic laminas obtained by cathodic pulverisation*, Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences, 1906, **142**, 870.
10. J.W. Evans, *Solc Birefringent Filter*, Journal of the Optical Society of America, 1958, **48**, 142.
11. N.O. Young and J. Kowal, *Optically Active Fluorite Films*, Nature, 1959, **183**, 104.
12. H. Konig and G. Helwig, **Uber Die Struktur Schrag Aufgedampfter Schichten und Ihr Einfluss Auf Die Entwicklung Auf Die Entwicklung Submikroskopischer Oberflachenrauhigkeiten*, Optik, 1950, **6**, 111.
13. D.O. Smith, M.S. Cohen and G.P. Weiss, *OBLIQUE-INCIDENCE ANISOTROPY IN EVAPORATED PERMALLOY FILMS*, Journal of Applied Physics, 1960, **31**, 1755.
14. M.M. Hawkeye and M.J. Brett, *Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films*, Journal of Vacuum Science & Technology A, 2007, **25**, 1317.
15. B.A. Movchan and Demchish.Av, *Study of Structure and Properties Of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide*, Physics of Metals and Metallography-Ussr, 1969, **28**, 83.
16. J.R. Anderson, *Chemisorption and Reactions on Metal Films*, 1971, Elsevier, Amsterdam-Oxford-NY-Tokio.
17. H.T.G. Hentzell, C.R.M. Grovenor and D.A. Smith, *Grain-Structure Variation with Temperature for Evaporated Metal-Films*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1984, **2**, 218.
18. J.A. Thornton, *High-Rate Thick-Film Growth*, Annual Review of Materials Science, 1977, **7**, 239.
19. A.G. Dirks and H.J. Leamy, *Columnar Microstructure in Vapor-Deposited Thin-Films*, Thin Solid Films, 1977, **47**, 219.
20. Nieuwenh.Jm and H.B. Haanstra, *Microfractography of Thin Films*, Philips Technical Review, 1966, **27**, 87.
21. S. Lichter and J. Chen, *Model for Columnar Microstructure of Thin Solid Films*, Physical Review Letters, 1986, **56**, 1396.
22. P. Meakin, *Ballistic Deposition Onto Inclined Surfaces*, Physical Review A, 1988, **38**, 994.
23. R.N. Tait, T. Smy and M.J. Brett, *Modeling and Characterization of Columnar Growth in Evaporated-Films*, Thin Solid Films, 1993, **226**, 196.
24. I. Hodgkinson, Q.H. Wu, B. Knight, A. Lakhtakia and K. Robbie, *Vacuum deposition of chiral sculptured thin films with high optical activity*, Applied Optics, 2000, **39**, 642.
25. R. Alvarez, L. Gonzalez-Garcia, P. Romero-Gomez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Palmero, *Theoretical and experimental characterization of TiO2 thin films deposited at oblique angles*, Journal of Physics D-Applied Physics, 2011, **44**,
26. L. Abelmann and C. Lodder, *Oblique evaporation and surface diffusion*, Thin Solid Films, 1997, **305**, 1.
27. D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto and T. Smy, *Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films*, Thin Solid Films, 1999, **339**, 88.
28. K. Robbie, M.J. Brett and A. Lakhtakia, *First Thin-Film Realization of a Helicoidal Bianisotropic Medium*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1995, **13**, 2991.

29. A. Lakhtakia, R. Messier, M.J. Brett and K. Robbie, *Sculptured thin films (STFs) for optical, chemical and biological applications* Innovations Mater. Res., 1996, **1**, 165.
30. R. Messier, T. Gehrke, C. Frankel, V.C. Venugopal, W. Otano and A. Lakhtakia, *Engineered sculptured nematic thin films*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1997, **15**, 2148.
31. R. Messier, V.C. Venugopal and P.D. Sunal, *Origin and evolution of sculptured thin films*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 2000, **18**, 1538.
32. K. Robbie, M.J. Brett and A. Lakhtakia, *Chiral sculptured thin films*, Nature, 1996, **384**, 616.
33. K. Robbie and M.J. Brett, *Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1997, **15**, 1460.
34. K. Robbie, J.C. Sit and M.J. Brett, *Advanced techniques for glancing angle deposition*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 1998, **16**, 1115.
35. F. Liu, M.T. Umlor, L. Shen, J. Weston, W. Eads, J.A. Barnard and G.J. Mankey, *The growth of nanoscale structured iron films by glancing angle deposition*, Journal of Applied Physics, 1999, **85**, 5486.
36. J.C. Sit, D. Vick, K. Robbie and M.J. Brett, *Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering*, Journal of Materials Research, 1999, **14**, 1197.
37. K. Kaminska, M. Suzuki, K. Kimura, Y. Taga and K. Robbie, *Simulating structure and optical response of vacuum evaporated porous rugate filters*, Journal of Applied Physics, 2004, **95**, 3055.
38. J.J. Steele and M.J. Brett, *Nanostructure engineering in porous columnar thin films: recent advances*, Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2007, **18**, 367.
39. M.J. Brett and M.M. Hawkeye, *Materials science. New materials at a glance*, Science, 2008, **319**, 1192.
40. K.M. Krause, M.T. Taschuk, K.D. Harris, D.A. Rider, N.G. Wakefield, J.C. Sit, J.M. Buriak, M. Thommes and M.J. Brett, *Surface area characterization of obliquely deposited metal oxide nanostructured thin films*, Langmuir, 2010, **26**, 4368.
41. K.D. Harris, D. Vick, E.J. Gonzalez, T. Smy, K. Robbie and M.J. Brett, *Porous thin films for thermal barrier coatings*, Surface & Coatings Technology, 2001, **138**, 185.
42. H. van Kranenburg and C. Lodder, *Tailoring Growth and Local Composition by Oblique-Incidence Deposition - A Review and New Experimental-Data*, Materials Science & Engineering R-Reports, 1994, **11**, 295.
43. K. Kaminska, A. Amassian, L. Martinu and K. Robbie, *Growth of vacuum evaporated ultraporous silicon studied with spectroscopic ellipsometry and scanning electron microscopy*, Journal of Applied Physics, 2005, **97**,
44. T. Karabacak, G.C. Wang and T.M. Lu, *Quasi-periodic nanostructures grown by oblique angle deposition*, Journal of Applied Physics, 2003, **94**, 7723.
45. B. Dick, M.J. Brett and T. Smy, *Controlled growth of periodic pillars by glancing angle deposition*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 2003, **21**, 23.
46. M.O. Jensen and M.J. Brett, *Periodically structured glancing angle deposition thin films*, Ieee Transactions on Nanotechnology, 2005, **4**, 269.
47. M. Malac, R.F. Egerton, M.J. Brett and B. Dick, *Fabrication of submicrometer regular arrays of pillars and helices*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 1999, **17**, 2671.
48. B. Dick, M.J. Brett, T.J. Smy, M.R. Freeman, M. Malac and R.F. Egerton, *Periodic magnetic microstructures by glancing angle deposition*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 2000, **18**, 1838.
49. M. Malac and R.F. Egerton, *Thin-film regular-array structures with 10-100 nm repeat distance*, Nanotechnology, 2001, **12**, 11.
50. M. Malac and R.F. Egerton, *Observations of the microscopic growth mechanism of pillars and helices formed by glancing-angle thin-film deposition*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 2001, **19**, 158.
51. M.W. Horn, M.D. Pickett, R. Messier and A. Lakhtakia, *Selective growth of sculptured nanowires on microlithographic lattices*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 2004, **22**, 3426.
52. B. Dick, J.C. Sit, M.J. Brett, I.M.N. Votte and C.W.M. Bastiaansen, *Embossed polymeric relief structures as a template for the growth of periodic inorganic microstructures*, Nano Letters, 2001, **1**, 71.

53. M.W. Horn, M.D. Pickett, R. Messier and A. Lakhtakia, *Blending of nanoscale and microscale in uniform large-area sculptured thin-film architectures*, Nanotechnology, 2004, **15**, 303.
54. D.X. Ye, T. Karabacak, B.K. Lim, G.C. Wang and T.M. Lu, *Growth of uniformly aligned nanorod arrays by oblique angle deposition with two-phase substrate rotation*, Nanotechnology, 2004, **15**, 817.
55. D.X. Ye, T. Karabacak, R.C. Picu, G.C. Wang and T.M. Lu, *Uniform Si nanostructures grown by oblique angle deposition with substrate swing rotation*, Nanotechnology, 2005, **16**, 1717.
56. M.O. Jensen and M.J. Brett, *Functional pattern engineering in glancing angle deposition thin films*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005, **5**, 723.
57. S.V. Kesapragada and D. Gall, *Anisotropic broadening of Cu nanorods during glancing angle deposition*, Applied Physics Letters, 2006, **89**,
58. C.M. Zhou and D. Gall, *The structure of Ta nanopillars grown by glancing angle deposition*, Thin Solid Films, 2006, **515**, 1223.
59. C. Kittel, *Physical Theory of Ferromagnetic Domains*, Reviews of Modern Physics, 1949, **21**, 541.
60. T.G. Knorr and R.W. Hoffman, *Dependence of Geometric Magnetic Ansisotropy in Thin Iron Films*, Physical Review, 1959, **113**, 1039.
61. E.W. Pugh, E.L. Boyd and J.F. Freedman, *Angle-Of-Incidence Anisotropy in Evaporated Nickel-Iron Films*, Ibm Journal of Research and Development, 1960, **4**, 163.
62. M.S. Cohen, *Anisotropy in Permalloy Films Evaporated at Grazing Incidence*, Journal of Applied Physics, 1961, **32**, S87.
63. V. Kambersky, Z. Malek, M. Ondris and Z. Frait, *Dependence of Uniaxial Magnetic Anisotropy in Evaporated Films on Angle of Incidence*, Czechoslovak Journal of Physics, 1961, **11**, 171.
64. W.J. Schuele, *Coercive Force of Angle of Incidence Films*, Journal of Applied Physics, 1964, **35**, 2558.
65. K. Okamoto, Hashimot.T, K. Hara and Tatsumot.E, *Origin of Magnetic Anisotropy of Iron Films Evaporated at Oblique Incidence*, Journal of the Physical Society of Japan, 1971, **31**, 1374.
66. R.W. Cohen, G.D. Cody, M.D. Coutts and B. Abeles, *Optical Properties of Granular Silver and Gold Films*, Physical Review B, 1973, **8**, 3689.
67. Y. He, Z. Zhang, C. Hoffmann and Y. Zhao, *Embedding Ag nanoparticles into MgF2 nanorod Arrays*, Advanced Functional Materials, 2008, **18**, 1676.
68. C. Zhou and D. Gall, *Two-component nanorod arrays by glancing-angle deposition*, Small, 2008, **4**, 1351.
69. C.M. Zhou, H.F. Li and D. Gall, *Multi-component nanostructure design by atomic shadowing*, Thin Solid Films, 2008, **517**, 1214.
70. Y. He, J. Fu, Y. Zhang, Y. Zhao, L. Zhang, A. Xia and J. Cai, *Multilayered Si/Ni nanosprings and their magnetic properties*, Small, 2007, **3**, 153.
71. A.K. Kar, P. Morrow, X.T. Tang, T.C. Parker, H. Li, J.Y. Dai, M. Shima and G.C. Wang, *Epitaxial multilayered Co/Cu ferromagnetic nanocolumns grown by oblique angle deposition*, Nanotechnology, 2007, **18**,
72. W. Smith and Y. Zhao, *Enhanced Photocatalytic Activity by Aligned WO3/TiO2 Two-Layer Nanorod Arrays*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**, 19635.
73. W.D. Sproul, *Multilayer, Multicomponent, and Multiphase Physical Vapor-Deposition Coatings for Enhanced Performance*, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1994, **12**, 1595.
74. Y. He and Y. Zhao, *Advanced multi-component nanostructures designed by dynamic shadowing growth*, Nanoscale, 2011, **3**, 2361.
75. L. Holland, *The Effect of Vapor Incidence on the Structure of Evaporated Aluminium Films*, Journal of the Optical Society of America, 1953, **43**, 376.
76. T. Motohiro and Y. Taga, *Thin-Film Retardation Plate by Oblique Deposition*, Applied Optics, 1989, **28**, 2466.
77. S. Wang, G. Xia, H. He, K. Yi, J. Shao and Z. Fan, *Structural and optical properties of nanostructured TiO2 thin films fabricated by glancing angle deposition*, Journal of Alloys and Compounds, 2007, **431**, 287.
78. I. Hodgkinson, Q.H. Wu and J. Hazel, *Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide*, Applied Optics, 1998, **37**, 2653.

79. I. Hodgkinson and Q.H. Wu, *Serial bideposition of anisotropic thin films with enhanced linear birefringence*, Applied Optics, 1999, **38**, 3621.
80. A.C. van Popta, J.C. Sit and M.J. Brett, *Optical properties of porous helical thin films*, Applied Optics, 2004, **43**, 3632.
81. A.C. van Popta, M.J. Brett and J.C. Sit, *Double-handed circular Bragg phenomena in polygonal helix thin films*, Journal of Applied Physics, 2005, **98**,
82. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982, Academic Press,
83. J.L. Plawsky, J.K. Kim and E.F. Schubert, *Engineered nanoporous and nanostructured films*, Materials Today, 2009, **12**, 36.
84. D.E. Aspnes, *Optical-Properties of Thin-Films*, Thin Solid Films, 1982, **89**, 249.
85. M. Loncar, *Cavities lead the way*, Nature Photonics, 2008, **2**, 76.
86. Y.J. Park, K.M.A. Sobahan, J.J. Kim and C.K. Hwangbo, *Antireflection Coatings with Helical SiO2 Films Prepared by Using Glancing Angle Deposition*, Journal of the Korean Physical Society, 2009, **55**, 2634.
87. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn and R.D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 1995, Princeton University Press, USA.
88. M.M. Hawkeye and M.J. Brett, *Narrow bandpass optical filters fabricated with one-dimensionally periodic inhomogeneous thin films*, Journal of Applied Physics, 2006, **100**, 044322.
89. M.M. Hawkeye, R. Joseph, J.C. Sit and M.J. Brett, *Coupled defects in one-dimensional photonic crystal films fabricated with glancing angle deposition*, Optics Express, 2010, **18**, 13220.
90. M.A. Summers, K. Tabunshchyk, A. Kovalenko and M.J. Brett, *Fabrication of 2D–3D photonic crystal heterostructures by glancing angle deposition*, Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, 2009, **7**, 76.
91. M.M. Hawkeye and M.J. Brett, *Optimized Colorimetric Photonic-Crystal Humidity Sensor Fabricated Using Glancing Angle Deposition*, Advanced Functional Materials, 2011, **21**, 3652.
92. J.J. Steele, J.P. Gospodyn, J.C. Sit and M.J. Brett, *Impact of morphology on high-speed humidity sensor performance*, Ieee Sensors Journal, 2006, **6**, 24.
93. J.J. Steele, A.C. van Popta, M.M. Hawkeye, J.C. Sit and M.J. Brett, *Nanostructured gradient index optical filter for high-speed humidity sensing*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, **120**, 213.
94. G.K. Kiema, M.O. Jensen and M.J. Brett, *Glancing angle deposition thin film microstructures for microfluidic applications*, Chemistry of Materials, 2005, **17**, 4046.
95. S.R. Jim, A.J. Oko, M.T. Taschuk and M.J. Brett, *Morphological modification of nanostructured ultrathin-layer chromatography stationary phases*, J Chromatogr A, 2011, **1218**, 7203.
96. L.W. Bezuidenhout, N. Nazemifard, A.B. Jemere, D.J. Harrison and M.J. Brett, *Microchannels filled with diverse micro- and nanostructures fabricated by glancing angle deposition*, Lab on a Chip, 2011, **11**, 1671.
97. U.B. Jensen, E.E. Ferapontova and D.S. Sutherland, *Quantifying Protein Adsorption and Function at Nanostructured Materials: Enzymatic Activity of Glucose Oxidase at GLAD Structured Electrodes*, Langmuir, 2012, **28**, 11106.
98. J.Z. Hall, M.T. Taschuk and M.J. Brett, *Polarity-adjustable reversed phase ultrathin-layer chromatography*, J Chromatogr A, 2012, **1266**, 168.
99. K.D. Harris, M.J. Brett, T.J. Smy and C. Backhouse, *Microchannel surface area enhancement using porous thin films*, Journal of the Electrochemical Society, 2000, **147**, 2002.
100. J.N. Broughton and M.J. Brett, *Electrochemical capacitance in manganese thin films with chevron microstructure*, Electrochemical and Solid State Letters, 2002, **5**, A279.
101. G.K. Kiema and M.J. Brett, *Electrochemical characterization of carbon films with porous microstructures*, Journal of the Electrochemical Society, 2003, **150**, E342.
102. M. Suzuki and Y. Taga, *Numerical study of the effective surface area of obliquely deposited thin films*, Journal of Applied Physics, 2001, **90**, 5599.
103. J.R. Sanchez-Valencia, A. Borras, A. Barranco, V.J. Rico, J.P. Espinos and A.R. Gonzalez-Elipe, *Preillumination of TiO2 and Ta2O5 photoactive thin films as a tool to tailor the synthesis of composite materials*, Langmuir, 2008, **24**, 9460.

104. J.R. Sanchez-Valencia, I. Blaszczyk-Lezak, J.P. Espinos, S. Hamad, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, *Incorporation and thermal evolution of rhodamine 6G dye molecules adsorbed in porous columnar optical SiO2 thin films*, Langmuir, 2009, **25**, 9140.
105. J.R. Sanchez-Valencia, J. Toudert, L. Gonzalez-Garcia, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, *Excitation transfer mechanism along the visible to the Near-IR in rhodamine J-heteroaggregates*, Chem Commun (Camb), 2010, **46**, 4372.
106. J.R. Sanchez-Valencia, F.J. Aparicio, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, *Rhodamine 6G and 800 J-heteroaggregates with enhanced acceptor luminescence (HEAL) adsorbed in transparent SiO2 GLAD thin films*, Phys Chem Chem Phys, 2011, **13**, 7071.
107. M. Cano, P. Castillero, J. Roales, J.M. Pedrosa, S. Brittle, T. Richardson, A.R. González-Elipe and A. Barranco, *A transparent TMPyP/TiO2 composite thin film as an HCl sensitive optochemical gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, **150**, 764.
108. P. Castillero, J.R. Sanchez-Valencia, M. Cano, J.M. Pedrosa, J. Roales, A. Barranco and A.R. Gonzalez-Elipe, *Active and optically transparent tetracationic porphyrin/TiO(2) composite thin films*, ACS Appl Mater Interfaces, 2010, **2**, 712.
109. J. Roales, J.M. Pedrosa, P. Castillero, M. Cano, T.H. Richardson, A. Barranco and A.R. Gonzalez-Elipe, *Selective Detection of Volatile Organic Compounds by Spectral Imaging of Porphyrin Derivatives Bound to TiO2 Porous Films*, ACS Appl Mater Interfaces, 2012, **4**, 5147.
110. S. Tsoi, E. Fok, J.C. Sit and J.G.C. Veinot, *Superhydrophobic, high surface area, 3-D SiO(2) nanostructures through siloxane-based surface functionalization*, Langmuir, 2004, **20**, 10771.
111. S. Tsoi, E. Fok, J.C. Sit and J.G.C. Veinot, *Surface functionalization of porous nanostructured metal oxide thin films fabricated by glancing angle deposition*, Chemistry of Materials, 2006, **18**, 5260.
112. G.K. Kiema, M.J. Colgan and M.J. Brett, *Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, **85**, 321.
113. H.-Y. Yang, M.-F. Lee, C.-H. Huang, Y.-S. Lo, Y.-J. Chen and M.-S. Wong, *Glancing angle deposited titania films for dye-sensitized solar cells*, Thin Solid Films, 2009, **518**, 1590.
114. M.-S. Wong, M.-F. Lee, C.-L. Chen and C.-H. Huang, *Vapor deposited sculptured nano-porous titania films by glancing angle deposition for efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells*, Thin Solid Films, 2010, **519**, 1717.
115. N.J. Gerein, M.D. Fleischauer and M.J. Brett, *Effect of TiO2 film porosity and thermal processing on TiO2–P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, **94**, 2343.
116. M. Suzuki, T. Ito and Y. Taga, *Photocatalysis of sculptured thin films of TiO2*, Applied Physics Letters, 2001, **78**, 3968.
117. Z. Li, L. Xing, N. Zhang, Y. Yang and Z. Zhang, *Preparation and Photocatalytic Property of TiO2 Columnar Nanostructure Films*, Materials Transactions, 2011, **52**, 1939.
118. Z. Li, L. Xing and Z. Zhang, *Photocatalytic Properties of Columnar Nanostructured TiO2 Films Fabricated by Sputtering Ti and Subsequent Annealing*, Advances in Materials Science and Engineering, 2012,
119. J.D. Krabbe and M.J. Brett, *Photonic crystal reflectance switching by dye electrophoresis*, Applied Physics Letters, 2010, **97**, 041117.
120. M. Oliveros, L. Gonzalez-Garcia, V. Mugnaini, F. Yubero, N. Roques, J. Veciana, A.R. Gonzalez-Elipe and C. Rovira, *Novel guests for porous columnar thin films: the switchable perchlorinated trityl radical derivatives*, Langmuir, 2011, **27**, 5098.
121. C. Renault, C.P. Andrieux, R.T. Tucker, M.J. Brett, V. Balland and B. Limoges, *Unraveling the mechanism of catalytic reduction of O2 by microperoxidase-11 adsorbed within a transparent 3D-nanoporous ITO film*, J Am Chem Soc, 2012, **134**, 6834.
122. D. Schaming, C. Renault, R.T. Tucker, S. Lau-Truong, J. Aubard, M.J. Brett, V. Balland and B. Limoges, *Spectroelectrochemical characterization of small hemoproteins adsorbed within nanostructured mesoporous ITO electrodes*, Langmuir, 2012, **28**, 14065.

Capítulo 2.

Preparación y caracterización de capas delgadas preparadas por GLAD

Aunque la técnica de deposición en fase vapor a ángulo rasante (GLAD) se emplea desde hace varias décadas para obtener recubrimientos en forma de lámina delgada [1-7], ha sido necesario un importante desarrollo tecnológico en las técnicas de caracterización para poder comprender y predecir las estructuras que se obtienen mediante este método de preparación [4, 6]. Sin embargo, actualmente siguen apareciendo numerosos estudios de caracterización sobre estos materiales [8-16] ya que la dependencia de la morfología con el material empleado y con las condiciones de preparación hacen de estas capas unos sistemas complejos.

Una de las principales técnicas de caracterización necesarias para el estudio de estos recubrimientos es la microscopía electrónica, tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM). Gracias a su desarrollo se ha podido "ver" la morfología columnar que caracteriza a estas capas intuida tiempo atrás por las singulares propiedades ópticas y magnéticas que presentan. Hay, por tanto, numerosos trabajos basados en la microscopía electrónica que estudian parámetros estructurales como son la forma de la columna y la evolución de ésta con el espesor [14, 16], la morfología de las columnas con los parámetros de deposición [11, 12], inclinación de las columnas [8], densidad columnar del recubrimiento [9, 14], la distribución de las columnas en el sustrato [9, 10, 14, 17], etc.

Por otro lado, el conocimiento de la porosidad y superficie específica de una lámina delgada es un aspecto crítico a la hora de emplearla como capa anfitriona, ya que estas propiedades limitan la capacidad de incorporar moléculas [18-21], nanopartículas [22, 23] o polímeros [24] para el desarrollo de aplicaciones tales como sensores fotónicos, dispositivos ópticos o celdas solares. No obstante éste sigue siendo un tema controvertido dada la baja cantidad de material del que se dispone habitualmente. Así, el creciente uso de estos sistemas como soporte o plantilla en la preparación de nanomateriales compuestos o híbridos, hace del estudio de estas propiedades un tema atractivo. En la bibliografía pueden encontrarse trabajos tanto teóricos como experimentales sobre esto [13, 25-29], sin embargo, hay una gran dependencia de estos parámetros con el material evaporado, por lo que no es posible una cuantificación general de los mismos. Cabe destacar un artículo reciente de Krause *et al.* [15] en el que han determinado la porosidad de capas preparadas por GLAD mediante isotermas de adsorción de Kr en un equipo convencional de BET como los empleados para la determinación del área superficial de muestras en polvo.

En el presente capítulo se proponen nuevas vías de caracterización de este tipo de sistemas en los que se ha variado tanto el ángulo de deposición como el espesor de la capa. Se ha empleado para ello la microscopía de fuerzas atómicas (AFM), no sólo para la determinación de la rugosidad del recubrimiento, sino para determinar posibles distancias periódicas características presentes en la distribución de las nanocolumnas en la superficie del sustrato. En esta línea también se ha empleado la dispersión de rayos-x de ángulo bajo con incidencia rasante (GISAXS, por sus siglas en inglés) para evaluar distancias de correlación entre columnas. Ambas técnicas son complementarias por lo que es de interés emplearlas de forma conjunta para evaluar el uso de estas capas como plantilla o soporte en la fabricación de materiales compuestos. Además, se han podido comparar los resultados y, como se verá más adelante, son coherentes entre sí.

Por último, para analizar la porosidad de estas capas GLAD, se propone un sistema de medidas de isotermas de adsorción de agua en capas delgadas que fue desarrollado previamente en nuestro grupo de investigación por Borrás *et al.* [30, 31]. Este método se basa en el empleo de una microbalanza de cristal de cuarzo sobre la que se deposita el recubrimiento objeto de estudio [32, 33]. La muestra se coloca en una cámara en vacío estanco y se calienta a fin de eliminar el agua condensada en los poros resultado de su manipulación al aire. Tras este proceso, manteniendo la muestra a temperatura constante, se incrementa la presión de vapor de agua mediante la conexión de un bulbo que la contiene. Se registra la presión en la cámara y los valores de espesor que indica el sistema de la balanza, los cuales se pueden correlacionar con la cantidad de agua adsorbida en los poros de la capa analizada, obteniendo así una curva de adsorción isotérmica. A partir de estos datos puede determinarse la porosidad que presenta la muestra, así como la distribución de tamaño de poro, empleando para ello modelos teóricos como son el método de De Boer o el de Dollimore [34,

35]. La viabilidad del método se ha puesto de manifiesto en estudios previos de capas crecidas por deposición química en fase vapor [30, 31].

La posibilidad de evaluar todos estos parámetros en este tipo de recubrimientos es de gran importancia para los propósitos de esta Tesis, dado que se han desarrollado, o están en proceso de desarrollo, numerosas aplicaciones dependen de su control para un buen funcionamiento. Un ejemplo de esto lo encontramos en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis, en los cuales se emplea TiO_2 depositado por GLAD como fotoánodo para la fabricación de celdas solares de colorante. En este caso la existencia de microporos hace que aumente el número de sitios de anclaje para la adsorción del colorante, algo que en electrodos nanoestructurados no es muy común pero sí muy deseable. Por otra parte, en el Capítulo 6 se expone un ejemplo de cómo el control de la meso- y la macro-porosidad hacen posible el empleo de capas de SiO_2, preparadas mediante GLAD, como plantillas para el crecimiento de NPs de oro de forma, tamaño y orientación controladas.

2.1. Descripción del equipo GLAD

La cámara de deposición empleada durante el desarrollo de esta Tesis fue diseñada y ensamblada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla *ex profeso* para su utilización con esta técnica. Como puede apreciarse en la fotografía del equipo incluida en la Figura 1, consta de un cilindro de acero (L = 70 cm y Ø= 55 cm). En su parte inferior lleva instalado un evaporador por bombardeo de electrones, modelo "Multihearth electron beam source" (EV M-5) de la empresa Advanced Products & Technologies GmbH (AP&T). La fuente de electrones se compone un filamento en espiral de wolframio, a través del cual se hace pasar una corriente de 8 A. La espiral de wolframio actúa como una resistencia al paso de dicha corriente y se calienta, de forma que cuando la energía térmica de los electrones situados en las proximidades del nivel de Fermi excede la función trabajo del W, éstos se extraen del filamento a bajas velocidades según los principios de la emisión termoiónica. Estos electrones se aceleran mediante un campo eléctrico de alta tensión (5 kV) y se dirigen, mediante un sistema de bobinas de inducción, hacia un crisol de grafito (que actúa de ánodo) donde se coloca el material que se desea evaporar (blanco). La cabeza de evaporación consta de un sistema giratorio que permite el cambio entre cuatro crisoles durante la preparación.

La fuente de alimentación (suministrada por la misma empresa, modelo HVP4), proporciona una corriente variable al filamento, permitiendo ajustar así la tasa de evaporación según el material a depositar. La velocidad de deposición se controla en todo momento con una microbalanza de cristal de cuarzo, la cual se calibró para cada material.

La cámara de evaporación tiene, en la zona lateral, una salida para el sistema de vacío, el cual está formado por una bomba rotatoria de capacidad 6000 l/h, y una bomba turbomole-

cular de 210 l/s. Estas bombas de vacío se conectan en serie, permitiendo alcanzar un vacío residual de 10^{-6} torr.

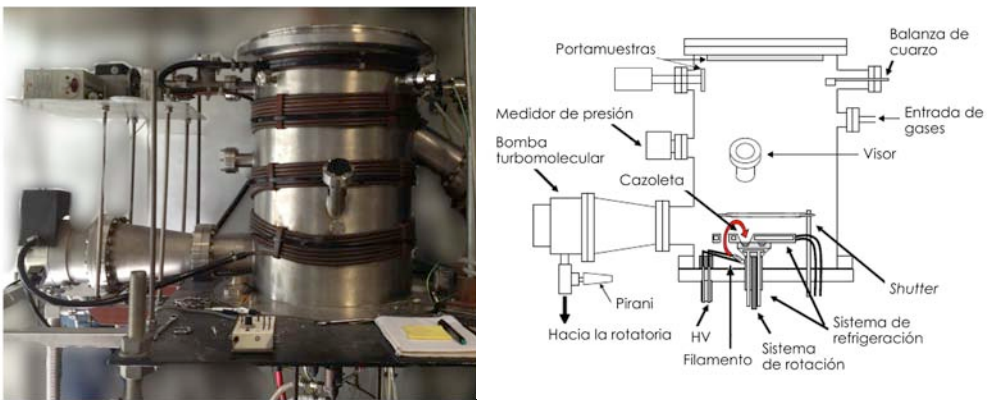


Figura 1. Fotografía de la cámara de deposición y esquema del mismo donde se indican las partes fundamentales.

El reactor cuenta además con varias llaves de fuga que permiten controlar la presión residual y la composición de la fase gaseosa durante todo el proceso de deposición. Asimismo, la presión base y la de trabajo pueden controlarse en todo momento mediante dos medidores que abarcan todo el rango de valores de presión que se puede obtener con el sistema de vacío descrito.

En la zona superior de la cámara se coloca el portamuestras provisto de varios soportes en forma de escuadra colocados formando diferentes semicírculos cuya posición marca uno de los parámetros más importantes en GLAD: el ángulo de deposición o ángulo cenital (α). Éste se define como el ángulo formado entre la línea del flujo de material proveniente de la evaporación y la normal a la superficie del sustrato. La Figura 2 muestra un esquema en el que se indican los parámetros geométricos fundamentales. Además se acompaña de una fotografía del portamuestras donde se indican los ángulos con los que se ha trabajado: 60°, 70°, 80° y 85°. Además de esto, la cámara cuenta con un segundo portamuestras dotado de un sistema giratorio, el cual permite variar, durante la deposición, otro de los parámetros fundamentales para controlar las microestructuras finales: el ángulo acimutal (ϕ).

Se emplea un portamuestras u otro de manera indistinta, por lo que a lo largo de la Tesis nos referiremos a los parámetros α y ϕ sin determinar en qué portamuestras tuvo lugar cada preparación.

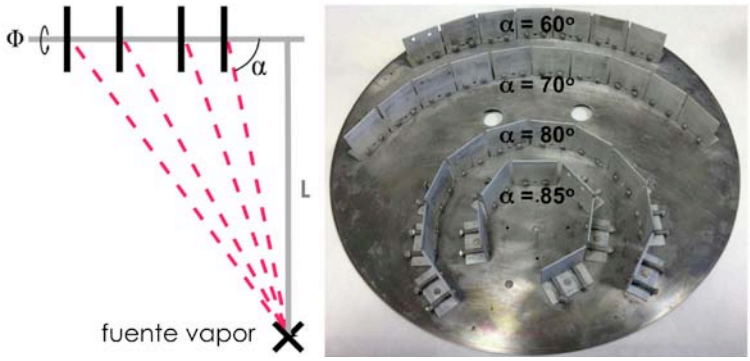


Figura 2. Esquema de los parámetros geométricos propios de la técnica de deposición GLAD (izquierda). Fotografía del portamuestras empleado en deposiciones para distintos valores de α donde ϕ permaneció constante (derecha).

2.2. Preparación de capas de TiO_2 por GLAD

La deposición de cada capa individual de TiO_2 se llevó a cabo empleando TiO como material precursor. Como sustratos se emplearon piezas de vidrio y obleas de silicio pulidas en el plano (100) de un tamaño aproximado de 2.5x2.5 cm^2, sobre las que se consiguió un recubrimiento de alta calidad en todo el área. Las deposiciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y bajo un flujo constante de O_2 ($P_{trabajo} \cong 10^{-4}$ torr). En estas condiciones de operación se obtienen capas de TiO_2 estequiométricas. El crecimiento de cada capa se controló por medio de una balanza de cristal de cuarzo calibrada previamente; la velocidad de deposición estuvo comprendida entre 0.5-1.5 Å/s. Se prepararon capas con distinto espesor nominal en balanza: 45, 100, 200, 300 y 600 nm, obtenidas a diferentes ángulos de deposición: 60°, 70°, 80° y 85°. El ángulo acimutal permaneció sin cambios para todas estas muestras.

Con el fin de agilizar el texto se va a emplear la siguiente notación para la identificación de las muestras: Material-Variable, es decir, si se está hablando de un conjunto de muestras de TiO_2 crecidas a ángulo α fijo y distinto espesor la notación será: TiO_2-xx nm, mientras que si el espesor del conjunto de muestras permanece constante y la variable de estudio es el ángulo de deposición la notación será: TiO_2-α°.

2.3. Cristalinidad

Las nanocolumnas de TiO_2 crecidas a temperatura ambiente no presentan cristalinidad alguna tras su crecimiento. No obstante, en las aplicaciones donde las capas nanoestructuradas de TiO_2 se usan como electrodos de trabajo en la fabricación de celdas solares de colorante (Capítulos 4 y 5 de esta Tesis) es de suma importancia que el material se en-

cuentre en su forma cristalina anatasa. Por ello, con el fin de provocar su cristalización, las capas se sometieron a un calentamiento a 400 ºC durante 4 horas con un flujo de O_2. La rampa de calentamiento empleada fue de 5 ºC/min.

Para comprobar la formación de una fase cristalina se recogió el diagrama de difracción de rayos-X (XRD) de una muestra tras ser sometida al tratamiento térmico anterior. Como resultado se obtiene el gráfico que se presenta en la Figura 3.

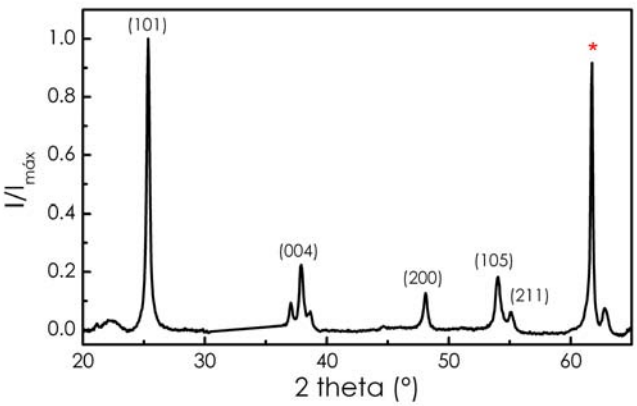


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a una muestra de 3 μm de TiO_2 preparada por GLAD y posteriormente calentada a 400 ºC según el protocolo descrito. El asterisco marca un pico correspondiente al sustrato, silicio monocristalino, mientras que las cifras entre paréntesis indican los planos de la anatasa.

Se comprobó que la capa calcinada presenta un diagrama típico de una muestra policristalina de anatasa sin texturizar, pudiéndose concluir que las capas sometidas a tratamiento térmico no presentan ningún plano de orientación preferente. Este resultado fue independiente del ángulo de deposición en el que se prepararon las capas.

Con el propósito de evaluar el tamaño de los dominios cristalinos se aplicó la fórmula de Scherrer sobre el plano de mayor intensidad (101) del diagrama. El tamaño de cristal obtenido de esta forma fue de 89 nm.

2.4. Caracterización microestructural de las capas preparadas por GLAD

2.4.1. Microestructura y topografía

Tal y como se describió en el Capítulo 1 de esta Tesis, el crecimiento de las capas preparadas bajo las condiciones anteriores está dominado por un fenómeno de sombra (*shadowing*) derivado de la direccionalidad del método y de la geometría de los sustratos en el portamuestras. A fin de corroborar la morfología columnar derivada de este efecto, las capas se

analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM). Así, la Figura 4 muestra las imágenes recogidas en sección transversal de capas de TiO_2 crecidas con un espesor nominal de 600 nm a diferentes ángulos de deposición (α): 60° (a), 70° (b), 80° (c) y 85° (d). Las capas presentan una estructura característica formada por nanocolumnas (NCs) inclinadas, las cuales se extienden desde el sustrato hasta la superficie de la lámina. Estas NCs se encuentran separadas mediante largos poros longitudinales, lo que confiere a la capa una alta porosidad abierta al medio circundante. Se puede incluso observar una evolución de dicha separación con el ángulo de deposición, resultando que, a mayor α, es decir, cuanto más rasante es la incidencia del material evaporado, las nanocolumnas que se obtienen están más definidas y espaciadas entre sí.

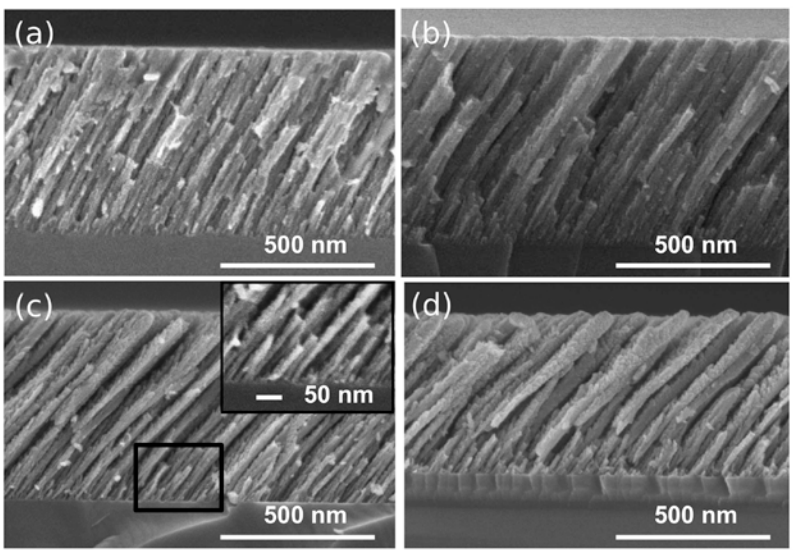


Figura 4. Micrografías SEM en sección transversal de capas de TiO_2 preparadas mediante GLAD de 600 nm nominales de espesor en balanza, crecidas a diferentes ángulos de deposición: 60° (a), 70° (b), 80° (c) y 85° (d). El recuadro resaltado en (c) muestra la zona de la intercara capa-sustrato a mayor magnificación, apreciándose las columnas más finas inherentes a los primeros estadios del proceso de deposición.

Por otro lado, al examinar más en detalle las imágenes, se pueden distinguir dos zonas a lo largo del espesor de la capa, la primera de ellas, más cercana al sustrato, debe estar asociada a los primeros estadios de crecimiento, como ya se comentó en el Capítulo 1. En ella las nanocolumnas son más finas y aparecen más juntas (ver recuadro en la Figura 4(c)); la segunda zona, cercana a la superficie, es el resultado de que algunas columnas crecen a expensas de otras [11], aumentan su sección y se desarrollan según una forma cónica que recuerda a un "bate de béisbol". Este fenómeno adquiere mayor importancia a medida que aumenta el ángulo de deposición, cuando el efecto de *shadowing*, que aparece durante el crecimiento, es más fuerte.

Otro aspecto singular de esta microestructura columnar es la dependencia del ángulo de inclinación (β) que presentan las NCs con el ángulo de deposición. En la Figura 4 se pueden determinar los siguientes valores: 28º, 34º, 44º y 47º para las capas delgadas preparadas a ángulo cenital (α) de 60º, 70º, 80º y 85º, respectivamente. Los ángulos obtenidos difieren de los predichos por la regla de la tangente [36] (i.e., $tang\ \beta = k\ tang\ \alpha$) y por otros métodos propuestos para el modelado del ángulo de inclinación de las NCs preparadas por GLAD [37]. Sin embargo, estos valores se han justificado mediante simulaciones de Monte Carlo llevadas a cabo en nuestro grupo de investigación [38], en las cuales se introduce como novedad la contribución de una interacción de corto alcance entre las partículas de la fase gaseosa y la superficie del material. Esta interacción se implementa en el modelo como un coeficiente de pegado de próximos vecinos [38] y se fundamenta en el hecho de que las partículas que llegan a la superficie de la capa tienen una baja energía y, por tanto, una baja capacidad de escape, pudiendo quedar fijadas a ésta sin necesidad de que se produzca una colisión.

Para estudiar la evolución de las características morfológicas de las capas con el aumento de la cantidad de material depositado, se prepararon capas de espesores diferentes: 45, 100, 200, 300 y 600 nm y a los distintos ángulos de deposición.

A lo largo de este estudio se supondrá que la superficie de las distintas capas preparadas es equivalente a la que se obtendría al hacer cortes a distinto espesor en una capa con el espesor máximo (600 nm). Esta aproximación se ilustra en la Figura 5, donde se muestra una imagen transversal de una lámina de 600 nm crecida a α = 80º y se señalan una serie de líneas que marcan los espesores seleccionados para las otras muestras estudiadas.

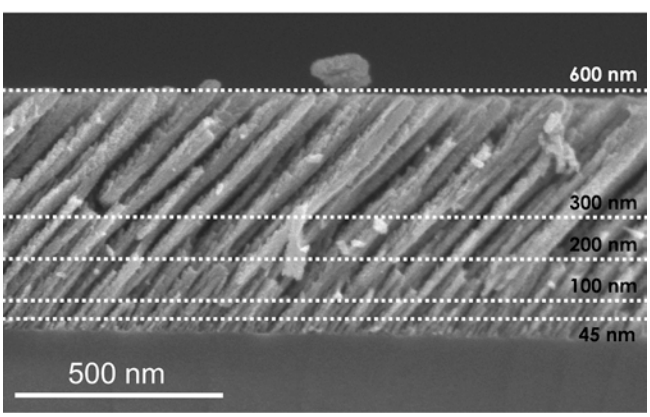


Figura 5. Micrografía SEM en sección transversal de una capa de 600 nm de TiO_2 preparada a α = 80º. Las líneas punteadas señalan los espesores escogidos para los análisis (i.e. 45, 100, 200, 300 y 600 nm).

Con el propósito de analizar los cambios superficiales atribuidos tanto al ángulo de deposición como al espesor, se examinaron por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) [39] una serie de muestras preparadas variando los parámetros mencionados. Las imágenes resultantes se recogen en la Figura 6. En la parte superior de la figura se muestran las imágenes de las muestras preparadas para un ángulo de deposición fijo (α = 80°) y variando su espesor según: 100 (a), 200 (b), 300 (c) y 600 nm (d). En esta secuencia se observa cómo aumenta el tamaño de los motivos (cabeza de las NCs) así como la rugosidad de la capa resultante (el valor de RMS obtenido del análisis de cada imagen mostrada en la Figura 6 se recoge en la Tabla 1).

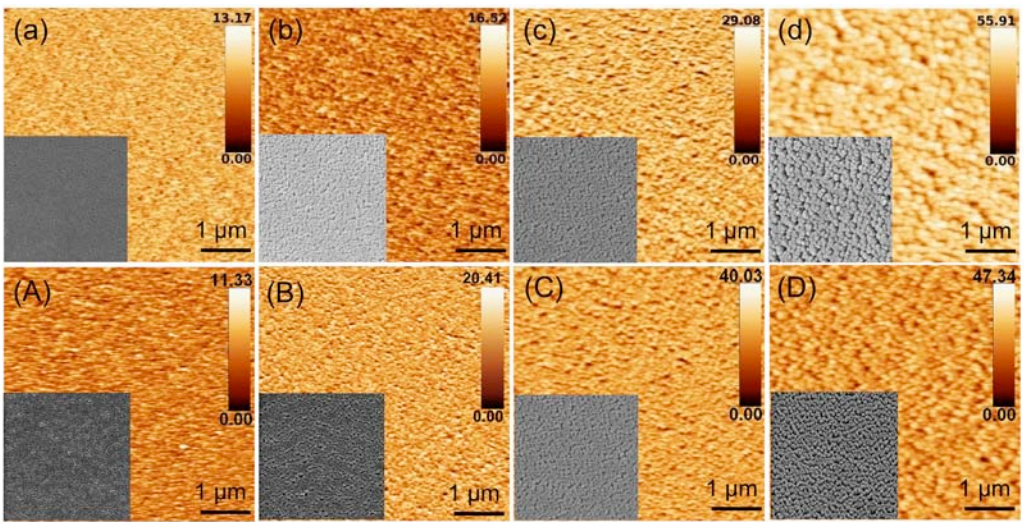


Figura 6. Imágenes de AFM de capas de TiO_2 de diferente espesor, (100, 200, 300 y 600 nm), depositadas por GLAD para un ángulo α equivalente de 80° (a-d) y de espesor similar 300 nm pero obtenidas a ángulos de deposición diferentes (60°, 70°, 80° y 85°) (A-D). Para su comparación, se incluye en cada imagen una micrografía de SEM en superficie de la muestra correspondiente con la misma escala.

Las imágenes de muestras de 300 nm de espesor, crecidas a distinto ángulo de deposición (60° (A), 70° (B), 80° (C) y 85° (D)), se muestran en la parte inferior de la Figura 6. El efecto sobre el tamaño de las columnas y su separación es similar al descrito para la variación de espesor como se puede observar en esta serie de imágenes.

Para su comparación, cada imagen de AFM se acompaña de una micrografía SEM en superficie. Se observa una buena correspondencia entre ambas técnicas para todos los casos expuestos.

Tabla 1. Valores de rugosidad cuadrática media (RMS) y de la distancia característica determinados a partir de las medidas de AFM presentadas en la Figura 6.

Muestra (Figura 6)	Espesor (nm)	RMS (nm)	Distancia característica 1/k (nm)
a	100	1.0	96.2
b	200	1.8	115.1
c	300	3.5	123.7
d	600	5.2	221.0
Muestra (Figura 6)	Ángulo de deposición (°)	RMS (nm)	Distancia característica 1/k (nm)
A	60	1.2	96.5
B	70	2.1	102.7
C	80	3.5	123.7
D	85	4.4	227.0

El aumento del tamaño de los motivos deducido por inspección visual de las imágenes, tanto al aumentar el ángulo de deposición como con el espesor de la capa, se confirma mediante el cálculo de las curvas de densidad espectral de potencia (PSD, por sus siglas en inglés) [40] para las distintas imágenes de AFM adquiridas. Estas curvas PSD se obtienen a partir de la transformada de Fourier de la topografía de la superficie de la muestra. Del análisis de las curvas correspondientes se obtiene una distancia característica para cada muestra atribuida a una periodicidad entre motivos equivalentes. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 1.

La aparición de distancias características da cuenta de la existencia de una cierta pseudo-periodicidad en este tipo de muestras, observándose un aumento en dicha distancia tanto al incrementar el espesor de la capa, como al aumentar el ángulo de deposición con el que ésta se crece.

Estos resultados confirman que el tamaño y la separación entre las NCs aumentan conforme lo hacen estos dos parámetros de preparación.

2.4.2. GISAXS

En el apartado anterior se han presentado los resultados de AFM para muestras de distinto espesor y diferente ángulo de deposición. Además, mediante el tratamiento de las imágenes correspondientes se han encontrado distancias características que varían según estos dos parámetros. Teniendo en cuenta este hecho, y a la vista de la morfología que presentan este tipo de capas, estas muestras parecen ser unas buenas candidatas para ser estudiadas por dispersión de rayos-X de ángulo bajo en incidencia rasante (*Gracing Incidence Small Angle X-ray Scattering*, GISAXS). Como esta técnica tiene un rango de penetración mucho

mayor, es posible evaluar con la misma la/s distancia/s característica/s promedio que pudieran existir para todo el espesor de la capa, información complementaria a la obtenida mediante el análisis superficial por AFM descrito anteriormente. Además, dado que en GISAXS el haz incidente ilumina una superficie de muestra de varios mm^2, la información obtenida no es tan local como en los estudios de microscopía presentados anteriormente.

El esquema de un experimento GISAXS típico se ilustra en la Figura 7 donde se añaden las dos configuraciones empleadas para el caso particular de capas crecidas por GLAD. Al contar la muestra con anisotropía estructural, se consideraron dos direcciones de iluminación, definiéndose la incidencia-σ como aquella en la que se ilumina la muestra con el haz paralelo a la dirección del crecimiento columnar y la incidencia-π donde el haz incide de manera perpendicular a éste.

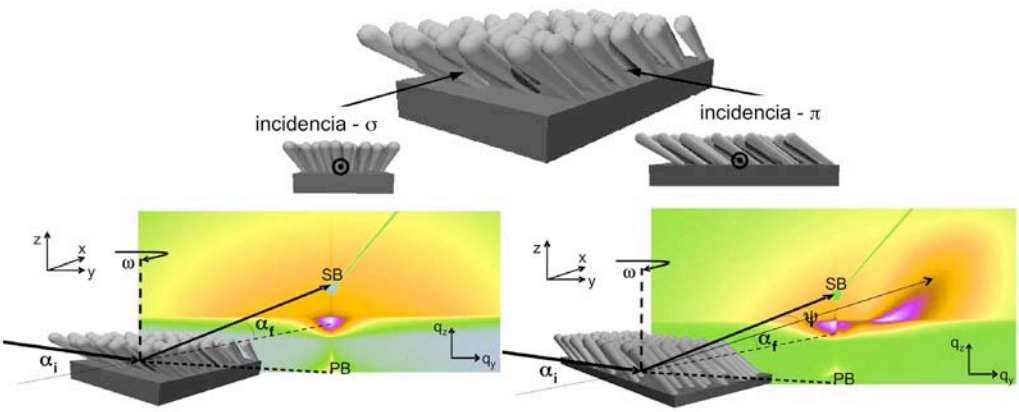


Figura 7. Esquema de las dos configuraciones empleadas en los experimentos de GISAXS atendiendo a la orientación de las NCs respecto del haz incidente, misma dirección (incidencia-σ) y dirección perpendicular (incidencia-π). En ambos casos la superficie de la muestra se define por el plano xy, mientras que el plano de incidencia (xz) contiene tanto al haz primario (PB) como al especular (SB) que definen el eje meridiano del patrón de GISAXS. El ángulo de incidencia se denota con α_i, el ángulo de salida (dispersión) mediante α_f y ψ representa el ángulo fuera del plano. Los patrones de GISAXS representados en la figura se corresponden con una muestra de TiO_2 de espesor 600 nm preparada con ángulo de deposición de 80º.

Para llevar a cabo el experimento, se alinea el sustrato respecto del eje paralelo al haz incidente (x), según la configuración escogida, mientras que la posición vertical (z) viene dada por la altura en la cual se obtiene sólo la mitad de la intensidad del haz directo. Tras esto, la muestra se rota alrededor del eje (y) según el ángulo rasante deseado para el experimento (α_i = 0.4 en todos los casos presentados en esta Tesis). Así, el haz primario y el haz reflejado forman un ángulo $2\alpha_i$ entre ellos y definen el plano de incidencia (x,z), cuya intersección con el plano del detector define el meridiano del patrón GISAXS.

Cada punto de un patrón de GISAXS está definido por dos coordenadas angulares: ψ y α_f, donde ψ denota el ángulo horizontal medido desde el meridiano o plano de incidencia (z,x), y α_f define el ángulo vertical medido respecto del plano de la muestra (x,y). El patrón puede definirse también a través de las coordenadas del vector de dispersión: q_y y q_z; las cuales se pueden expresar en función de las coordenadas angulares de acuerdo con las Ecuaciones (1) y (2):

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda}\left[\sin(\psi)\cos(\alpha_f)\right] \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda}\left[\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)\right] \qquad \text{(Ec. 2)}$$

Cuando las muestras investigadas por GISAXS son isótropas, es decir, los motivos que causan la dispersión poseen un eje de simetría de revolución perpendicular al sustrato, la distribución de intensidad fuera del meridiano ($q_y \neq 0$) es simétrica respecto al plano de incidencia y satisface por tanto la Ecuación (3) [41]:

$$I(-q_y) = I(q_y) \qquad \text{(Ec. 3)}$$

En este caso, los patrones GISAXS que se obtienen no presentan cambios con la rotación acimutal alrededor del eje z. Sin embargo, las muestras objeto del presente estudio poseen una orientación bien definida de sus objetos dispersores, nanocolumnas (ver Figura 4). Por tanto, la distribución de intensidad de los patrones GISAXS de este tipo de sistemas, debe depender también del ángulo acimutal (ω) del sustrato con respecto al haz incidente. Experimentalmente se comprueba que al iluminar la muestra con incidencia-σ no se obtiene ningún máximo de intensidad en el patrón GISAXS, mientras que al llevar a cabo la medida en configuración π, se observa un máximo de dispersión en la mitad contraria a la orientación de las NCs respecto del meridiano. Por tanto, para estos sistemas no se cumple la Ecuación (3).

Este tipo de patrones que no presentan simetría respecto al plano axial (x,y) es muy poco común. De hecho sólo se han reportado en trabajos previos de estructuras piramidales donde la asimetría viene impuesta por la orientación de las caras de las pirámides respecto al haz incidente [42-44].

A la vista de los resultados obtenidos para ambas configuraciones descritas, se decidió estudiar mediante GISAXS las muestras presentadas en la Figura 6 únicamente en la configuración con incidencia-π, dado que con la incidencia-σ no se extrae información de este tipo de capas. Las Figuras 8 y 9 presentan los patrones obtenidos en función del espesor y del ángulo de deposición, respectivamente.

La Figura 8, correspondiente al estudio de capas de distinto espesor crecidas para α = 80º, muestra la aparición de un máximo característico con forma de "ala de mariposa" (flecha negra). Además, al pasar de 45 nm (a) a 300 nm (b), aparece un segundo máximo más cercano al eje central (flecha azul), lo que indica la presencia de una segunda longitud

de correlación a mayor distancia. Si comparamos el patrón obtenido en el caso de la capa crecida 300 nm (b) con la de espesor de 600 nm (c) se observa un desplazamiento de este segundo máximo hacia el eje axial, lo que indica mayor distancia de correlación entre los motivos que lo originan. En la Figura 8 se ha incluido un patrón tomado para la muestra presentada en (c) al ser rotada ω = 180° (d). El diagrama obtenido muestra claramente que el patrón es inherente a la orientación columnar y se obtiene siempre en el lado contrario a la orientación de las NCs respecto del haz incidente (ver Figura 7). Por último, destacar que para todos los patrones presentados aparece un máximo de intensidad al lado contrario a los descritos. Éste máximo, como se verá posteriormente se asocia al factor de forma de los motivos dispersores, por lo que no se ha analizado como distancia de correlación.

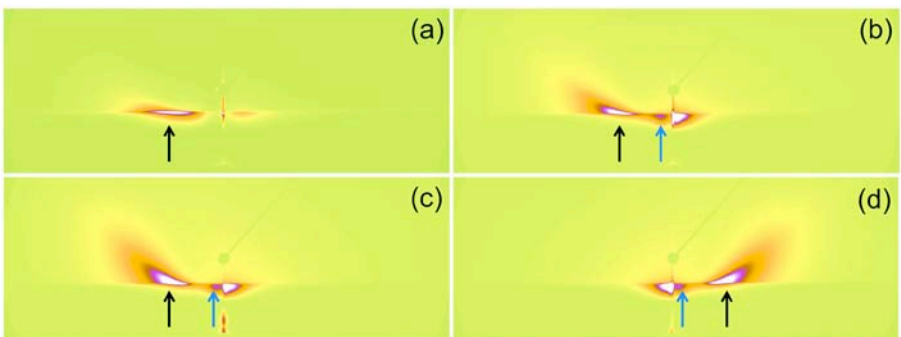


Figura 8. Selección de patrones de GISAXS de muestras de TiO_2 preparadas a α = 80° de espesor creciente, (a) 45, (b) 300 y (c) 600 nm, con las columnas inclinadas hacia la derecha. El patrón que se presenta en (d) es fruto de girar la muestra (c) un ángulo ϖ = 180°, es decir, orientarla con las columnas inclinadas hacia la izquierda. Las flechas representan las posiciones de los máximos.

La Figura 9 muestra los patrones obtenidos para la serie de muestras TiO_2-600 nm con distinto ángulo de deposición: 60° (a), 70° (b), 80° (c) y 85° (d). Con ayuda de las líneas discontinuas y las flechas marcadas en la figura puede verse cómo los dos máximos que aparecen en el patrón se desplazan hacia el plano axial de éste a medida que aumenta α. Este hecho evidencia un aumento en las distancias de correlación correspondientes con el ángulo de deposición. Aunque esta conclusión parece apoyar los resultados de AFM discutidos en el apartado anterior, cabe destacar que ésta es una técnica de análisis superficial mientras que el GISAXS proporciona información sobre todo el espesor de la capa, siendo los resultados de ambas complementarios, pero no equivalentes. Más adelante en esta sección pueden encontrarse gráficos comparativos de las distancias obtenidas mediante ambas técnicas.

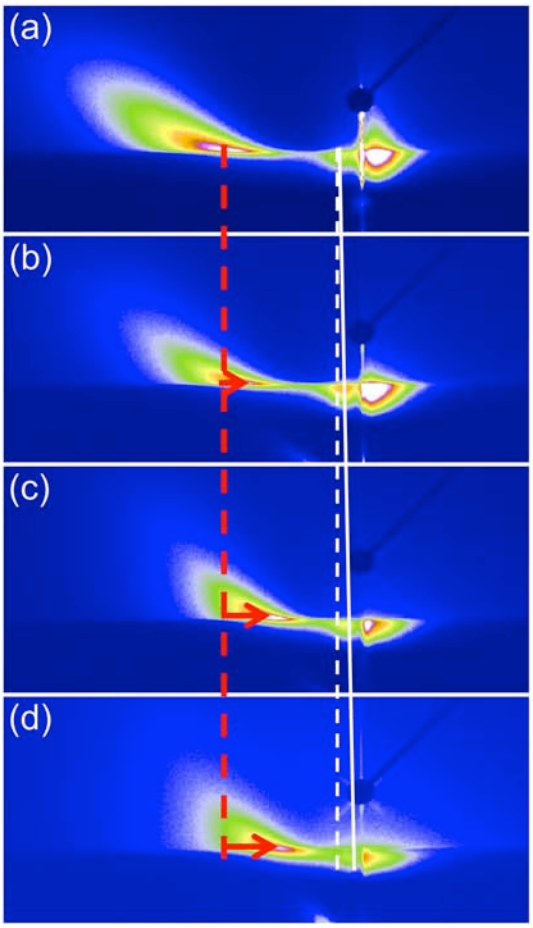


Figura 9. Patrones de GISAXS de muestras de TiO_2 de espesor aproximado 600 nm preparadas a diferente ángulo de deposición: 60° (a), 70° (b), 80° (c) y 85° (d). Las flechas rojas indican el desplazamiento que sufre la posición del máximo de dispersión a menores valores de q_y.

A fin de interpretar los patrones de GISAXS obtenidos y dado que en la bibliografía no se encontró ningún patrón semejante al de las muestras aquí analizadas, se decidió evaluar la forma de la distribución de intensidades que se obtiene para las morfologías consideradas mediante un modelo teórico simplificado. Este modelo, desarrollado en colaboración con el Dr. D. Babonneau (Universidad de Poitiers, Francia), considera nanocilindros monodispersos (de diámetro 4.8 nm y relación de aspecto 2.7) inclinados 36° respecto del eje-z y distribuidos aleatoriamente y dejando un 50% del sustrato sin cubrir.

La Figura 10 muestra que el patrón correspondiente a la capa más delgada (Figura 8(a)) se puede reproducir con bastante exactitud empleando el programa FitGISAXS [45] dentro de la aproximación de Born de onda-distorsionada [46].

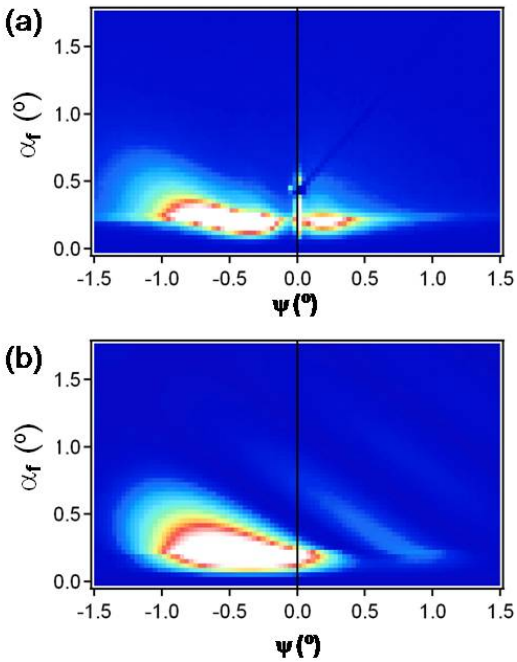


Figura 10. Comparación entre el patrón de GISAXS experimental (a) y simulado (b) obtenido para la muestra más delgada (45 nm) de TiO_2 preparada a α = 80º. El patrón simulado se obtuvo mediante el programa FitGISAXS [45].

Esta simulación preliminar sugiere que el máximo de menor intensidad que presenta el patrón en la mitad derecha (Fig. 10) podría estar asociado a una dispersión de segundo orden derivada del factor de forma y que revelaría una distribución de tamaño (altura) de las columnas muy estrecha. De acuerdo con esta interpretación, en el análisis de los patrones correspondientes a las muestras investigadas, sólo tendremos en cuenta los máximos de intensidad que aparecen en el lado contrario a la orientación de las columnas.

Para extraer información cuantitativa de los diagramas experimentales se empleó la posición del máximo de dispersión (q_y^{max}), a partir de la cual puede determinarse la correspondiente distancia lateral característica (D_y) por medio de la Ecuación (4):

$$D_y = \frac{2\pi}{q_y^{max}} \qquad \text{(Ec. 4)}$$

La Figura 11 recoge una representación en función del espesor y del ángulo de deposición bajo el que fueron preparadas las capas, de los valores de D_y extraídos del análisis de los dos máximos observados en los patrones GISAXS presentados anteriormente, así como los resultados de distancias características obtenidos de la PSD de las imágenes AFM (Tabla 1).

Para las muestras de distinto espesor crecidas a α = 80° (Fig. 11(a)), se comprueba que, a medida que aumenta este parámetro, la evolución de la distancia característica obte-

nida del análisis de AFM (triángulos grises) y del máximo correspondiente a la distancia más larga en GISAXS (círculos rojos) son comparables, aunque en todos los casos los valores obtenidos del análisis de la superficie (AFM) son mayores. Por otro lado, la distancia menor obtenida del análisis de los patrones GISAXS parece permanecer constante con el crecimiento (cuadrados negros). Esta distancia menor (única en el caso de muestras con un espesor d = 45 nm) se atribuye a los primeros estadios de crecimiento de la capa, es decir, a las columnas más finas y próximas que pueden distinguirse en la zona más cercana al sustrato (ver Figura 4) que permanecería constante para cualquier espesor de capa analizado.

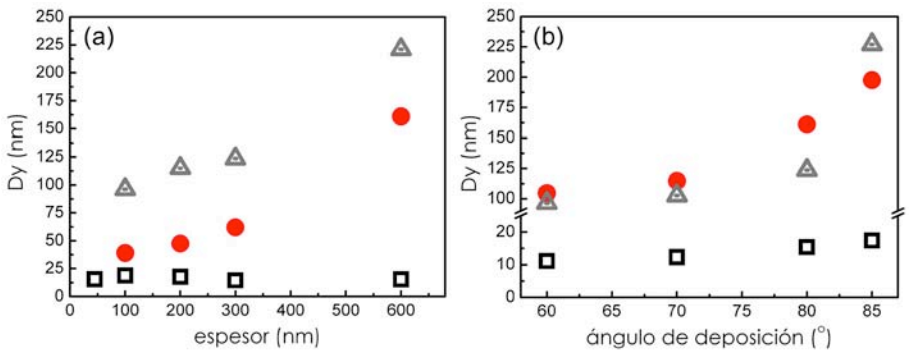


Figura 11. (a) Distancias de correlación obtenidas del análisis de los patrones de GISAXS presentados en la Figura 8 (cuadrados y círculos), correspondientes a capas de TiO_2-80° en función del espesor de la capa; los triángulos representan las distancias características determinadas a partir de las medidas de AFM para las mismas muestras. (b) Ídem para los patrones obtenidos para las capas TiO_2-600 nm presentados en la Figura 9. En este caso los triángulos representan las distancias características determinadas de las medidas de AFM para el conjunto de muestras de 300 nm y distinto ángulo de deposición (ver Tabla 1).

En la gráfica se muestra la evolución de las distancias de correlación en función del ángulo de deposición de la película (Figura 11(b)). Se han representado los resultados obtenidos del análisis de los patrones de GISAXS para TiO_2-600 nm (círculos rojos y cuadrados negros) y los resultados provenientes del AFM para las muestras TiO_2-300 nm (triángulos grises). En este caso, la distancia corta atribuida a los primeros estadios de crecimiento sufre un ligero aumento con α, lo cual concuerda con el hecho de que la nucleación del material está afectada por la geometría del sistema; en contraste la distancia larga sufre un aumento más significativo. Cabe así mismo destacar que existe una correspondencia bastante buena entre estas distancias características extraídas de los patrones de GISAXS (círculos rojos) y las obtenidas del análisis de las imágenes de AFM (triángulos grises), estas últimas para muestras con un espesor que es la mitad del de las muestras usadas para el análisis GISAXS, es decir TiO_2-300 nm. Esta concordancia hace pensar que la posición del máximo de larga distancia obtenido por GISAXS refleja una distancia promedio obtenida de la dispersión de los rayos-X en todo el espesor de la capa problema.

2.5. Porosidad de capas GLAD

El estudio de la porosidad de las capas de TiO_2 preparadas por GLAD se ha llevado a cabo mediante la medida de isotermas de adsorción de vapor de agua. Además de proporcionar información acerca la porosidad de las capas, este tipo de ensayos permite obtener información específica sobre la acumulación de agua en las muestras cuando éstas se manipulan al aire bajo una atmósfera de humedad no controlada. Como se comentó al comienzo de este capítulo, la técnica empleada se basa en el uso de una microbalanza de cristal de cuarzo para monitorizar la adsorción de vapor de agua en los poros de la muestra. Se registra por tanto el volumen de agua adsorbida y la presión parcial de vapor de agua en cada momento. Esta técnica ha sido desarrollada en nuestro laboratorio y ha sido concebida especialmente para el análisis de láminas delgadas [30, 31].

La parte superior de la Figura 12 muestra las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para muestras de espesor 300 nm en balanza depositadas a distintos α. Dado que el espesor real de capa presenta pequeñas variaciones según el ángulo de deposición, se han normalizado todas las curvas a 500 nm para su comparación.

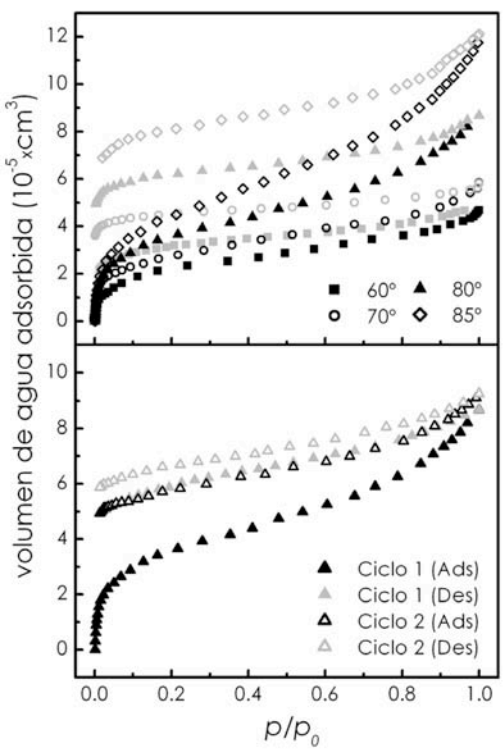


Figura 12. Arriba: Isotermas de adsorción (negro)-desorción (gris) de agua registradas para capas de TiO_2 de 300 nm de espesor nominal, depositadas a distinto ángulo según se indica. Abajo: Primer y segundo ciclo adsorción-desorción de una muestra TiO_2-80° de 300 nm de espesor nominal.

A la vista de estas curvas, lo primero que se deduce es que la cantidad de agua adsorbida a la presión de saturación ($p/p_0 = 1$) aumenta conforme lo hace el ángulo de deposición de las capas. Este dato da cuenta de la porosidad total de la muestra, por lo que una primera conclusión de este análisis es que la porosidad aumenta conforme lo hace el ángulo de deposición con el que se preparan las capas.

Otro aspecto a resaltar de las gráficas obtenidas es que el proceso de desorción nunca se completa. Ello indica que, a temperatura ambiente y condiciones de vacío ($P \cong 10^{-3}$ atm), siempre queda agua residual en los poros. Este hecho se verificó midiendo un segundo ciclo de (a-d) al término del primero (Figura 12, abajo), comprobándose que la segunda isoterma de adsorción es muy similar a la curva correspondiente al primer ciclo de desorción. Esto pone de manifiesto que durante la segunda etapa de adsorción sólo se llenan los poros que se vaciaron al finalizar el primer ciclo, y que la histéresis observada en las gráficas está asociada con un llenado irreversible de los microporos y los mesoporos más pequeños [35].

La Tabla 2 recoge los parámetros más importantes extraídos del análisis de las curvas mediante el modelo de De Boer [35]. De acuerdo con las gráficas mostradas en la Figura 12, los valores obtenidos para el porcentaje de volumen de poros de las distintas capas reflejan un incremento de la capacidad de adsorción de agua conforme aumenta el ángulo de deposición.

Del análisis de las isotermas mostradas en la Figura 12 y de los datos reflejados en la Tabla 2, resulta también relevante que prácticamente todos los casos analizados presentan microporosidad (tómese el término microporo según la definición IUPAC como un poro de diámetro menor que 2 nm) [35]. La forma de las curvas mostradas en la Figura 12 se caracteriza por una zona de adsorción rápida que suele atribuirse al llenado de los microporos y una región de adsorción más lenta que se extiende hasta la saturación final, la cual suele asociarse con la adsorción en mesoporos. En ningún caso aparece una zona de saturación, lo cual hace pensar que puedan existir macro-poros que no se llenan completamente en el proceso de adsorción.

Tabla 2. Valores de volumen de poro y su distribución en micro- y mesoporos para la serie de capas TiO_2-300 nm preparadas a distintos ángulos de deposición.

Ángulo de deposición (°)	Volumen de poro ($\%_{TOT}$)	Mesoporos $\%_{TOT}$ ($\%_{REL}$)	Microporos $\%_{TOT}$ ($\%_{REL}$)
60	44	29.9 (68.0)	14.1 (32.0)
70	49	33.9 (69.2)	15.1 (30.8)
80	58	42.7 (73.6)	15.3 (26.4)
85	67	50.4 (75.2)	16.6 (24.8)

Cabe destacar que el aumento de porosidad observado sigue la misma tendencia que la variación en la longitud de correlación determinada por GISAXS (ver Figura 11), lo que prueba que el aumento de espacio vacío en las capas conlleva una nanoestructura más abierta.

La adsorción irreversible de agua, puesta de manifiesto en la Figura 12, sugiere que mientras el proceso de adsorción-desorción es reversible para el caso de los mesoporos, los microporos tienden a permanecer llenos de agua durante la desorción. La cantidad relativa del volumen de poros de las muestras en forma de microporos, puede cuantificarse mediante el gráfico denominado *t*-plot [35], usando para ello los datos del primer ciclo de adsorción. La Tabla 2 recoge los valores obtenidos del análisis para las distintas muestras. Se comprueba cómo la porosidad total aumenta con el ángulo de deposición, variando desde un 44% para α = 60° hasta un 66.5% para la muestra depositada a α = 85°. La misma tendencia se encuentra para el volumen de micro- y mesoporos, siendo más acusado el incremento para estos últimos. De hecho, aunque el porcentaje total de microporos aumenta conforme lo hace α, el porcentaje referido a la porosidad total (ver valor entre paréntesis) experimenta una disminución con el ángulo de deposición. Este resultado está de acuerdo con que al aumentar el ángulo de deposición lo hace también el volumen en forma de mesoporos en la muestra, acorde con el aumento en los valores de distancia de correlación extraídos por GISAXS.

2.5.1. Propiedades ópticas de capas GLAD expuestas al aire

A la vista de los resultados anteriores, cabe pensar que cuando se manipula este tipo de muestras al aire (en atmósfera no controlada), la humedad ambiente puede hacer variar la cantidad de agua adsorbida en los poros, por lo que algunas características de este material, tales como su capacidad de adsorción de moléculas huésped o su índice de refracción, pueden verse afectadas. Con el fin de evaluar la magnitud de estas modificaciones, se ha calculado el índice de refracción (n_{eff}) de capas análogas a las empleadas en el estudio de porosidad, pero depositadas sobre vidrio a fin de poder analizar sus propiedades ópticas. Este análisis se ha llevado a cabo por simulación de los espectros de transmitancia UV-Visible de las muestras TiO_2-300 nm, los cuales se registraron sin control específico de humedad ambiente. Los valores de índice de refracción extraídos del análisis de los espectros se han representado en la Figura 13 [47, 48]. En esta figura se han añadido dos líneas que delimitan el rango de valores de n_{eff} calculados en función de la fracción de óxido de las capas y de si el volumen de poro se encuentra vacío (n_{aire} = 1.0) o lleno completamente de agua (n_{agua} = 1.33). Para ello se ha empleado el modelo de Bruggeman en el marco de la aproximación del medio efectivo, que define el índice de refracción de un medio complejo resultado de la contribución de los distintos componentes (Ecuación (5)):

$$ff_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + ff_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \qquad \text{(Ec. 5)}$$

donde ff_1 representa el factor de llenado del componente 1 (en este caso particular TiO_2 amorfo), ff_2 es el espacio vacío o porosidad total ($1-ff_1$), ε_1 es la constante dieléctrica del TiO_2 amorfo, ε_2 representa la constante dieléctrica del componente 2 que, en este estudio, será la correspondiente al aire (poros vacíos, 0%) o tomará el valor correspondiente al agua (poros llenos, 100%). Por último, del valor calculado de ε_{eff} puede extraerse el índice de refracción efectivo del medio según la Ecuación (6), siendo éste el valor que representan las líneas de la Figura 13.

$$\varepsilon_{eff} = n_{eff}^2 \qquad \text{(Ec. 6)}$$

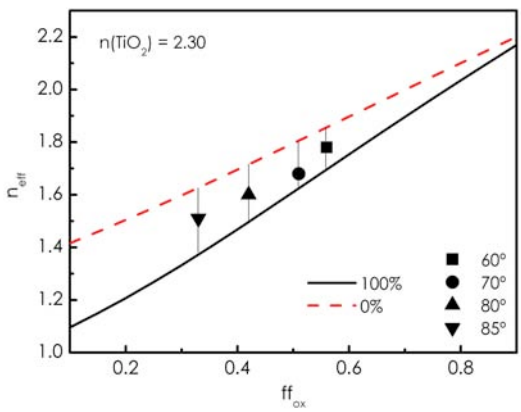


Figura 13. Valores de n_{eff} para la serie de muestras TiO_2-300 nm preparadas a distinto ángulo de deposición según se indica en la leyenda. Las líneas se corresponden con el valor de n_{eff} calculado en función del la fracción de óxido de las capas suponiendo que el volumen total de poros se encuentra completamente vacío (0%) o completamente lleno de agua (100%). Para el cálculo se empleó el modelo de Bruggeman, en la que se consideró que $n(TiO_2) = 2.3$ para el material amorfo denso. Las líneas verticales en cada punto representan el rango de valores que n_{eff} podría tomar dependiendo de las condiciones ambientales de medida.

Según los resultados presentados en la Figura 13 se comprueba que, dependiendo de las condiciones de trabajo que determina la humedad relativa del ambiente, las capas depositadas por GLAD pueden contener una cantidad considerable de agua adsorbida en los poros, lo que implica una gran variabilidad en los valores de índice refracción efectivo de las capas. Esta información es particularmente relevante cuando se pretende emplear este tipo de materiales como recubrimientos antirreflectantes para un gran número de aplicaciones [29, 49-51].

2.6. Sumario

Se han preparado capas de TiO_2 mediante GLAD de diferentes espesores y a distintos ángulos de deposición. Se ha examinado su microestructura por SEM y se ha comprobado que ésta está integrada por nanocolumnas (NCs) inclinadas cuyo espaciado depende del ángulo de incidencia del material respecto de la normal del sustrato durante la preparación.

Por XRD se ha determinado la ausencia de cristalinidad de las capas depositadas por esta técnica en las condiciones de preparación empleadas. Además se ha puesto de manifiesto cómo obtener fases cristalinas mediante un postratamiento térmico en presencia de oxígeno.

Ha quedado demostrado que la distribución de las NCs inclinadas, que forman la estructura más básica de las capas preparadas mediante GLAD, no es completamente aleatoria como en principio se podría pensar. Tanto estudios de AFM como de GISAXS han confirmado la existencia de distancias de correlación bien definidas entre columnas, las cuales aumentan con el espesor de la capa y el ángulo de deposición.

Por primera vez la técnica GISAXS se ha empleado para caracterizar morfológicamente capas esculturales de óxidos inorgánicos preparadas por GLAD. A causa de la inclinación de las NCs respecto al sustrato, los patrones de GISAXS que se obtienen presentan asimetría en la distribución de intensidad respecto del plano de incidencia o meridiano, un fenómeno que no se había descrito hasta la fecha. Además, la penetración de la técnica GISAXS permite estimar las distancias características en todo el espesor de las muestras. Estas distancias se han podido asociar con la separación entre NCs formadas en distintos estadios de crecimiento. La existencia de estas distancias de correlación puede ser de gran relevancia a la hora de emplear estas capas como plantillas en la preparación de materiales híbridos.

Mediante medidas de isotermas de adsorción-desorción de agua, se ha estudiado la porosidad de las capas de TiO_2 de 300 nm preparadas a diferentes ángulos de deposición. Los resultados revelan que este tipo de recubrimientos presentan una elevada porosidad, la cual aumenta con el ángulo de deposición. Así, pueden obtenerse capas de TiO_2 con un volumen total de poro por encima del 60%. Esta porosidad consiste tanto en mesoporos, típicamente atribuidos al espacio intercolumnar, como en microporos, localizados principalmente en las propias columnas y en la zona de la intercara con el sustrato. La proporción entre ellos puede ajustarse cambiando las condiciones de preparación.

Por último, se ha puesto de manifiesto que la adsorción irreversible de agua en los poros de este tipo de capas puede modificar sus propiedades ópticas, y más concretamente el índice de refracción, dentro de un rango elevado de variabilidad dependiendo de las condiciones de humedad relativa del medio. Esta dependencia debe ser considerada de forma explícita a la hora de caracterizar ópticamente este tipo de materiales y emplearlos como recubrimientos ópticos expuestos al aire.

Referencias

1. A. Kundt, Annalen Der Physik, 1886, **27**, 59.
2. F. Kaempf, *Size and reasons for the double refraction and artificial mirrors and origin of double refraction in metals*, Annalen Der Physik, 1905, **16**, 308.
3. C. Maurain, *Dichroism, birefringence and conductibility of thin metallic laminas obtained by cathodic pulverisation*, Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences, 1906, **142**, 870.
4. H. Konig and G. Helwig, **Uber Die Struktur Schrag Aufgedampfter Schichten und Ihr Einfluss Auf Die Entwicklung Auf Die Entwicklung Submikroskopischer Oberflachenrauhigkeiten*, Optik, 1950, **6**, 111.
5. J.W. Evans, *Solc Birefringent Filter*, Journal of the Optical Society of America, 1958, **48**, 142.
6. N.O. Young and J. Kowal, *Optically Active Fluorite Films*, Nature, 1959, **183**, 104.
7. D.O. Smith, M.S. Cohen and G.P. Weiss, *OBLIQUE-INCIDENCE ANISOTROPY IN EVAPORATED PERMALLOY FILMS*, Journal of Applied Physics, 1960, **31**, 1755.
8. K. Robbie, J.C. Sit and M.J. Brett, *Advanced techniques for glancing angle deposition*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 1998, **16**, 1115.
9. C. Buzea, G. Beydaghyan, C. Elliott and K. Robbie, *Control of power law scaling in the growth of silicon nanocolumn pseudo-regular arrays deposited by glancing angle deposition*, Nanotechnology, 2005, **16**, 1986.
10. K. Kaminska, A. Amassian, L. Martinu and K. Robbie, *Growth of vacuum evaporated ultraporous silicon studied with spectroscopic ellipsometry and scanning electron microscopy*, Journal of Applied Physics, 2005, **97**, 013511.
11. M.M. Hawkeye and M.J. Brett, *Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films*, Journal of Vacuum Science & Technology A, 2007, **25**, 1317.
12. J.J. Steele and M.J. Brett, *Nanostructure engineering in porous columnar thin films: recent advances*, Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2007, **18**, 367.
13. K.M. Krause, M.T. Taschuk, K.D. Harris, D.A. Rider, N.G. Wakefield, J.C. Sit, J.M. Buriak, M. Thommes and M.J. Brett, *Surface area characterization of obliquely deposited metal oxide nanostructured thin films*, Langmuir, 2010, **26**, 4368.
14. K.M. Krause, D.W. Vick, M. Malac and M.J. Brett, *Taking a little off the top: nanorod array morphology and growth studied by focused ion beam tomography*, Langmuir, 2010, **26**, 17558.
15. K.M. Krause, M. Thommes and M.J. Brett, *Pore analysis of obliquely deposited nanostructures by krypton gas adsorption at 87 K*, Microporous and Mesoporous Materials, 2011, **143**, 166.
16. J.M. Siewert, J.M. LaForge, M.T. Taschuk and M.J. Brett, *Disassembling glancing angle deposited films for high-throughput, single-post growth scaling measurements*, Microsc Microanal, 2012, **18**, 1135.
17. H. van Kranenburg and C. Lodder, *Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition - a review and new experimental-data*, Materials Science & Engineering R-Reports, 1994, **11**, 295.
18. G.K. Kiema, M.J. Colgan and M.J. Brett, *Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, **85**, 321.
19. H.-Y. Yang, M.-F. Lee, C.-H. Huang, Y.-S. Lo, Y.-J. Chen and M.-S. Wong, *Glancing angle deposited titania films for dye-sensitized solar cells*, Thin Solid Films, 2009, **518**, 1590.
20. M. Cano, P. Castillero, J. Roales, J.M. Pedrosa, S. Brittle, T. Richardson, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, *A transparent TMPyP/TiO2 composite thin film as an HCl sensitive optochemical gas sensor*, Sensors and Actuators B-Chemical, 2010, **150**, 764.
21. J.R. Sanchez-Valencia, J. Toudert, L. Gonzalez-Garcia, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, *Excitation transfer mechanism along the visible to the Near-IR in rhodamine J-heteroaggregates*, Chemical Communications, 2010, **46**, 4372.
22. J.R. Sánchez-Valencia, J. Toudert, A. Borras, C. López-Santos, A. Barranco, I.O. Feliu and A.R. González-Elipe, *Tunable In-Plane Optical Anisotropy of Ag Nanoparticles Deposited by DC Sputtering onto SiO2 Nanocolumnar Films*, Plasmonics, 2010, **5**, 241.

23. J.R. Sanchez-Valencia, J. Toudert, A. Borras, C. Lopez-Santos, A. Barranco, I. Ortega Feliu and A. Rodriguez Gonzalez-Elipe, *Tunable In-Plane Optical Anisotropy of Ag Nanoparticles Deposited by DC Sputtering onto SiO2 Nanocolumnar Films*, Plasmonics, 2010, **5**, 241.
24. N.J. Gerein, M.D. Fleischauer and M.J. Brett, *Effect of TiO2 film porosity and thermal processing on TiO2-P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, **94**, 2343.
25. K.D. Harris, M.J. Brett, T.J. Smy and C. Backhouse, *Microchannel surface area enhancement using porous thin films*, Journal of the Electrochemical Society, 2000, **147**, 2002.
26. M. Suzuki and Y. Taga, *Numerical study of the effective surface area of obliquely deposited thin films*, Journal of Applied Physics, 2001, **90**, 5599.
27. J.N. Broughton and M.J. Brett, *Electrochemical capacitance in manganese thin films with chevron microstructure*, Electrochemical and Solid State Letters, 2002, **5**, A279.
28. G.K. Kiema and M.J. Brett, *Electrochemical characterization of carbon films with porous microstructures*, Journal of the Electrochemical Society, 2003, **150**, E342.
29. D.J. Poxson, F.W. Mont, M.F. Schubert, J.K. Kim and E.F. Schubert, *Quantification of porosity and deposition rate of nanoporous films grown by oblique-angle deposition*, Applied Physics Letters, 2008, **93**,
30. A. Borras, A. Barranco and A.R. Gonzalez-Elipe, *Design and control of porosity in oxide thin films grown by PECVD*, Journal of Materials Science, 2006, **41**, 5220.
31. A. Borras, J.R. Sanchez-Valencia, J. Garrido-Molinero, A. Barranco and A.R. Gonzalez-Elipe, *Porosity and microstructure of plasma deposited TiO2 thin films*, Microporous and Mesoporous Materials, 2009, **118**, 314.
32. S. Ogura and H.A. Macleod, *WATER SORPTION PHENOMENA IN OPTICAL THIN-FILMS*, Thin Solid Films, 1976, **34**, 371.
33. F.N. Dultsev and M.R. Baklanov, *Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates*, Electrochemical and Solid State Letters, 1999, **2**, 192.
34. D. Dollimore and G.R. Heal, *IMPROVED METHOD FOR CALCULATION OF PORE SIZE DISTRIBUTION FROM ADSORPTION DATA*, Journal of Applied Chemistry, 1964, **14**, 109.
35. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982, Academic Press, USA.
36. Nieuwenh.Jm and H.B. Haanstra, *Microfractography of Thin Films*, Philips Technical Review, 1966, **27**, 87.
37. R.N. Tait, T. Smy and M.J. Brett, *Modeling and characterization of columnar growth in evaporated-films*, Thin Solid Films, 1993, **226**, 196.
38. R. Alvarez, L. Gonzalez-Garcia, P. Romero-Gomez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Palmero, *Theoretical and experimental characterization of TiO2 thin films deposited at oblique angles*, Journal of Physics D-Applied Physics, 2011, **44**,
39. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A.M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Review of Scientific Instruments, 2007, **78**,
40. A.L. Barabàsi and H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* 1995, Cambridge University Press, UK.
41. T. Salditt, T.H. Metzger, J. Peisl, B. Reinker, M. Moske and K. Samwer, *Determination of the height-height correlation-function of rough surfaces from diffuse-X-ray scattering*, Europhysics Letters, 1995, **32**, 331.
42. M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.D. Pfannes, J. Schulze and I. Eisele, *Grazing incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures*, Journal of Applied Physics, 1999, **86**, 6763.
43. G. Renaud, R. Lazzari and F. Leroy, *Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*, Surface Science Reports, 2009, **64**, 255.
44. M.I. Richard, T.U. Schuelli, G. Renaud, E. Wintersberger, G. Chen, G. Bauer and V. Holy, *In situ x-ray scattering study on the evolution of Ge island morphology and relaxation for low growth rate: Advanced transition to superdomes*, Physical Review B, 2009, **80**,
45. D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, L. Simonot and A. Michel, *Waveguiding and correlated roughness effects in layered nanocomposite thin films studied by grazing-incidence small-angle x-ray scattering*, Physical Review B, 2009, **80**,

46. D. Babonneau, M.F. Beaufort, A. Declemy, J.F. Barbot and J.P. Simon, *Grazing incidence small-angle x-ray scattering from defects induced by helium implantation in silicon*, Journal of Applied Physics, 2006, **99**,
47. T.C. Choy, *Effective medium theory: principles and applications*, 1999, Oxford University Press, UK.
48. W. Cai and V.M. Šalaev, *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*, 2010, Springer New York.
49. J.Q. Xi, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu and J.A. Smart, *Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection*, Nature Photonics, 2007, **1**, 176.
50. S. Chattopadhyay, Y.F. Huang, Y.J. Jen, A. Ganguly, K.H. Chen and L.C. Chen, *Anti-reflecting and photonic nanostructures*, Materials Science & Engineering R-Reports, 2010, **69**, 1.
51. D.J. Poxson, M.-L. Kuo, F.W. Mont, Y.S. Kim, X. Yan, R.E. Welser, A.K. Sood, J. Cho, S.-Y. Lin and E.F. Schubert, *High-performance antireflection coatings utilizing nanoporous layers*, Mrs Bulletin, 2011, **36**, 434.

Capítulo 3.

Preparación de cristales fotónicos unidimensionales porosos

Se denomina cristal fotónico (PC, del inglés *Photonic Crystal*) a un material que posee una modulación periódica de su constante dieléctrica en una, dos o las tres direcciones del espacio [1, 2]. Como consecuencia de dicha modulación, estos materiales presentan un rango de longitudes de onda prohibidas (en inglés *band gap*); esto quiere decir que los fotones cuya energía esté comprendida en dicho rango no pueden propagarse a través del material. Así, los cristales fotónicos unidimensionales (1DPC) o reflectores de Bragg se consiguen apilando capas de índices de refracción alternos que se repiten de manera periódica, tanto empleando materiales de distinta naturaleza como variando la porosidad de un único material. Como comentábamos, a consecuencia de la modulación periódica de la constante dieléctrica en la dirección perpendicular al sustrato y del espesor de las capas, estos recubrimientos presentan un pico de reflexión coincidente con el *band gap* (también denominado pico de Bragg). Esto se debe a efectos de interferencia entre los haces parcialmente transmitidos y refractados en cada interfase, los cuales pueden ser destructivos en la dirección de propagación (o constructivas en la dirección inversa) para una región de frecuencias bien definidas. Cuando este pico se localiza en la región visible del espectro electromagnético aparecen colores brillantes. Una muestra del color estructural característico de este tipo de materiales se presenta en la Figura 1(a-d). Estos cristales fotónicos se prepararon por distintas vías que dan lugar al

apilamiento de distintos materiales obteniendo una multicapa en la que éstos se alternan (TiO_2-SiO_2 [3] (a) y laponita-TiO_2 [4] (c)) o empleando un solo material cuya porosidad está modulada en la dirección perpendicular al sustrato, como es el caso de la alúmina [5] (b) o el silicio anodizado [6] (d). En la Figura 1(e) se presentan espectros de reflectancia de un cristal fotónico de silicio poroso; se observa una simulación de la evolución del pico de Bragg conforme aumenta el número de periodos, y cómo éste se torna más estrecho y aumenta su intensidad hasta conseguir bloquear un rango de energías totalmente [7].

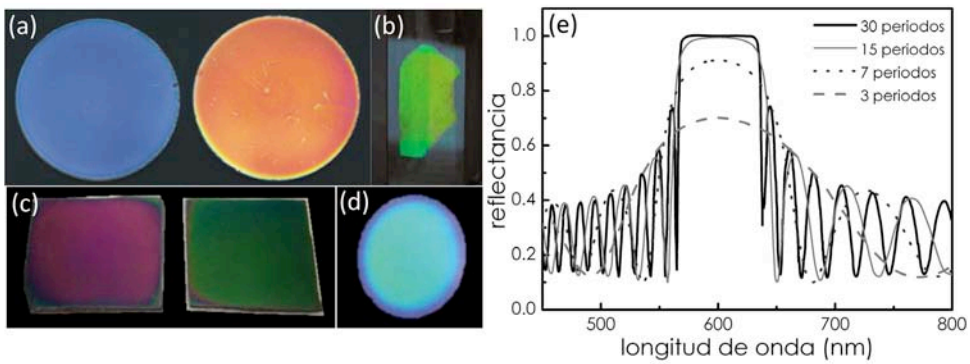


Figura 1. (a-d) Fotografías de cristales fotónicos unidimensionales porosos preparados por apilamiento de nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 (a) o laponita-TiO_2 (c) y anodización de alúmina (b) o silicio (d) [3-6]. (e) Evolución del espectro de reflectancia de un 1DPC de silicio poroso al aumentar el número de periodos, adaptado de [7].

Como se observa en la figura anterior, la forma del espectro de reflectancia de estos materiales depende del número de capas constituyentes. Adicionalmente depende del índice de refracción y del espesor de éstas. Cuanta mayor sea la diferencia entre los índices de las capas vecinas, más intenso y ancho será el pico de reflexión. Por otro lado, su posición en el espectro de radiación electromagnética (λ), se puede deducir mediante la ecuación de Bragg (Ecuación 1):

$$m\lambda_{Bragg} = 2n_{eff}\Delta \qquad \text{(Ec. 1)}$$

donde m es el orden de difracción, Δ es el periodo o el espesor de la celda unidad y n_{eff} es el índice de refracción efectivo, el cual puede ser estimado mediante la siguiente relación:

$$n_{eff} = \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2}{d_1 + d_2} \qquad \text{(Ec. 2)}$$

siendo n_1 y n_2 los índices de refracción de las capas constituyentes y d_1 y d_2 sus espesores, de tal manera que $d_1 + d_2 = \Delta$. Por tanto, al aumentar los espesores de las capas involucradas (Δ), la posición del máximo de reflexión sufrirá un desplazamiento hacia mayor longitud de onda (menor energía).

Teniendo en cuenta estas correlaciones se pueden emplear una gran variedad de materiales para conseguir la modulación de índices de refracción necesaria para obtener la respuesta óptica propia de estos recubrimientos. Una combinación preferente es la de la pareja formada por el TiO_2 y el SiO_2, debido a la diferencia entre sus constantes dieléctricas y a que pueden obtenerse fácilmente en forma de lámina delgada dando lugar a numerosas microestructuras diferentes mediante una gran variedad de técnicas de deposición [8-14].

Estos cristales fotónicos suelen emplearse como filtros interferenciales, para lo que suelen buscarse recubrimientos en fase densa que resulten en un material inalterable a los cambios ambientales que se pueden suceder bajo las condiciones de operación, p.ej. humedad relativa, presión, etc. Sin embargo, recientemente se ha demostrado el potencial tecnológico de los cristales fotónicos unidimensionales de porosidad controlada y con respuesta óptica ambiental [4-6, 15-18]. Los primeros 1DPC porosos se prepararon por anodización de silicio [19], desde entonces, y cada vez con más frecuencia, aparecen reflectores de Bragg con distinta porosidad interconectada empleando para su fabricación nanopartículas de óxidos inorgánicos transparentes [20], capas finas mesoporosas [21], arcillas [22] o alúmina macroporosa [5], entre otros. En todos estos casos la porosidad se demuestra accesible, ya que se registraron diferencias en la respuesta óptica de estos materiales inducidas por cambios en el medio circundante. En la bibliografía pueden encontrarse ejemplos de dichas respuestas ambientales, y del empleo de éstas para la mejor comprensión y caracterización de este tipo de materiales, como por ejemplo isotermas de adsorción [23-25], curvas de cinéticas [15], así como el cambio de color gradual y reversible que ocurre cuando se les infiltran líquidos con valores crecientes de índice de refracción [20].

Además de lo expuesto, la estructura mesoporosa que caracteriza a estos sistemas les confiere entidad de matriz anfitriona capaz de alojar a otros materiales por infiltración. Así, pueden obtenerse estructuras multifuncionales que combinen la respuesta óptica del cristal fotónico poroso con otras propiedades (inherentes al material huésped) tales como emisión de luz o flexibilidad. Esto se ha puesto recientemente de manifiesto con diversos ejemplos en la bibliografía sobre cristales fotónicos 1D hechos de nanopartículas empleados en láseres [17], autosoportados flexibles para la protección de la radiación [26, 27],... además de ser empleados en la mejora de la eficiencia de celdas solares de colorante [16]. En todos estos casos, la presencia de porosidad interconectada es imprescindible para su aplicación final.

Un ejemplo de las distintas estructuras que se pueden obtener, y que dan lugar a cristales fotónicos unidimensionales porosos, se presenta en la Figura 2. Estas estructuras periódicas se han preparado de distintos materiales y por diversas técnicas: anodización de silicio [28] (a) o de alúmina [5] (b), evaporación a ángulo rasante de óxido de titanio [15] (c), apilamiento de nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 [20] (d), empleo de plantillas supramoleculares en capas alternas de SiO_2 y TiO_2 [21] (e) y un sistema laponita-TiO_2 [22] (f).

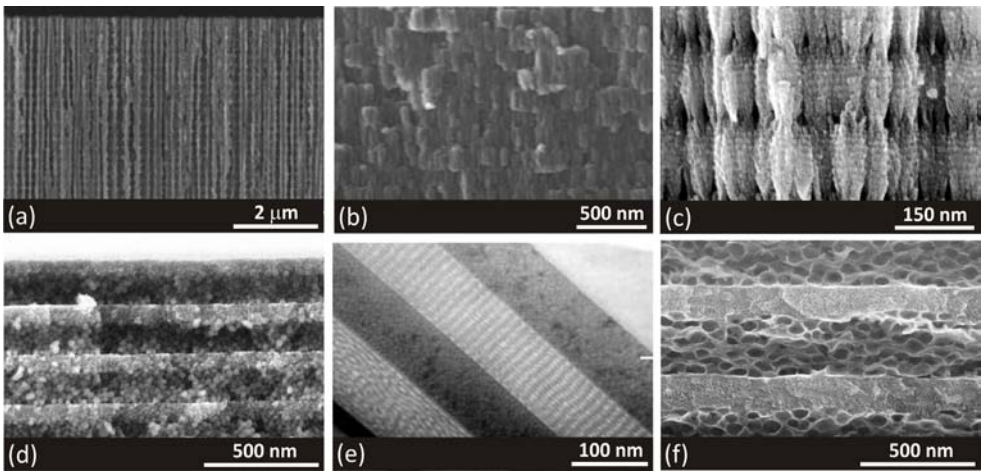


Figura 2. Imágenes de SEM en sección transversal de 1DPC porosos de (a) silicio [28], (b) alúmina [5], (c) dióxido de titanio [15], (d) nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 [20], (e) capas alternas de TiO_2 y SiO_2 empleando una plantilla supramolecular [21] y (f) sistema multicapa laponita-TiO_2 [22]. Extraído de ref. [29].

También se han descrito varios ejemplos de cristales fotónicos unidimensionales conductores y fotoconductores (de ITO y TiO_2 respectivamente), preparados por evaporación a ángulo rasante (GLAD) [18, 30]. Como se ha mostrado anteriormente esta técnica de preparación de láminas delgadas proporciona un control exhaustivo de la porosidad mediante cambios en el ángulo de deposición (α). Así, estos reflectores se consiguieron modulando el índice de refracción (porosidad) del material correspondiente a lo largo de la dirección de apilamiento, variando las condiciones de preparación durante el crecimiento del recubrimiento (ver Figura 2(c)). Estos materiales cuentan con una alta calidad óptica y una porosidad accesible e interconectada, la cual los hace aptos para su uso como sensores p.ej. de humedad, ya que la respuesta óptica varía con la humedad relativa ambiental [15, 18].

El aspecto novedoso del presente trabajo es la fabricación de este tipo de materiales por apilamiento de capas alternas de dos compuestos de diferente constante dieléctrica; pudiendo, de esta manera, mantener constante o variar la porosidad de cada capa según las necesidades de la aplicación a la que vaya destinado dicho material. Hasta la aparición de estos sistemas, no se habían presentado materiales de estas características preparados por GLAD en los que la composición de cada capa porosa cambia. Este hecho es de gran importancia ya que proporciona una alta variabilidad en los contrastes de índice de refracción y una amplia versatilidad para una posible funcionalización del material. El reto de esta aproximación es mantener la interconectividad entre los poros característica de las estructuras crecidas por GLAD al apilar capas de distinta naturaleza, lo cual es de suma importancia a la hora de que especies externas puedan fluir entre los canales, manteniendo así una buena respuesta ambiental del material.

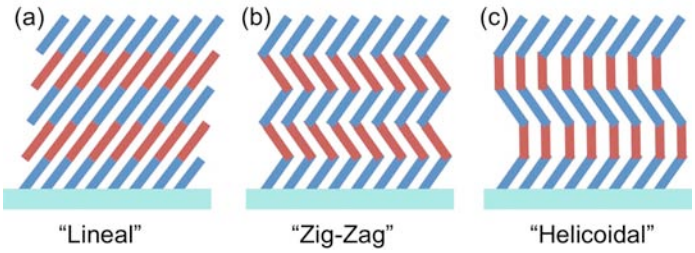
El presente capítulo aborda tanto la fabricación de cristales fotónicos porosos unidimensionales por apilamiento de capas alternas de TiO_2 y SiO_2 preparadas mediante la técnica de deposición GLAD, como el estudio de sus propiedades ópticas, de cuyo análisis se obtienen los parámetros más relevantes de estos materiales. También se demostrará la existencia de interconectividad en la porosidad del recubrimiento al ser infiltrados con disolventes de distinto índice de refracción. Finalmente, mediante el modelo de Bruggeman para la aproximación de medio efectivo (ver Capítulo 2) se estimará el porcentaje de llenado en el caso de distintos cristales en función de la porosidad de éstos.

3.1. Preparación de las multicapas TiO_2-SiO_2

La deposición de las capas individuales de TiO_2 y SiO_2 se llevó a cabo en el evaporador por bombardeo electrónico, empleando TiO y SiO_2 respectivamente como materiales precursores. Como sustratos se emplearon piezas de vidrio y obleas de silicio pulidas en el plano (100), de tamaño aproximado 2.5x2.5 cm^2, consiguiendo una respuesta óptica de alta calidad en todo el área. Las deposiciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y bajo un flujo constante de O_2 ($P_{trabajo} \cong 10^{-4}$ torr). En estas condiciones de operación se obtienen capas de TiO_2 y SiO_2 estequiométricas como se vio en el capítulo anterior. El crecimiento de cada capa se controló por medio de una balanza de cristal de cuarzo calibrada previamente; la velocidad de deposición estuvo comprendida entre 0.5 y 1.5 Å/s. Los cristales fotónicos preparados no necesitan ningún postratamiento tras la evaporación de cada material ni al final de su fabricación.

Las muestras se prepararon con ángulos de deposición (α) que varían entre 60° y 85°, mientras que la orientación acimutal del sustrato varía entre 0°, 90°, 180° y 270° entre cada deposición con el fin de obtener distintas microestructuras. Las muestras se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo.

Así, las muestras que mantuvieron constante su ángulo acimutal durante la deposición de todas las capas que conforman el cristal fotónico, crecieron con forma de columna lineal inclinada (Esquema 1(a)), las que se rotaron 180° resultaron con microestructura en zigzag (Esquema 1(b)) y las que sufrieron una rotación de 90° tras cada deposición presentaron forma "helicoidal" con segmentos de tamaño igual al espesor de cada capa (Esquema 1(c)).



Esquema 1. Esquemas de las morfologías que presentan los materiales preparados por apilamiento de capas alternas de TiO_2 (azul) y SiO_2 (rojo) dependiendo de la geometría del sistema durante la preparación .

3.2. Caracterización microestructural

Gracias a la versatilidad y al exhaustivo control que proporciona la técnica de crecimiento empleada (GLAD) se han conseguido fabricar cristales fotónicos unidimensionales con distintas morfologías y ajustar la respuesta óptica de éstos a diferentes rangos de longitud de onda (λ) del espectro visible.

La Figura 3 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en sección transversal de las multicapas TiO_2-SiO_2 objeto de estudio. Las distintas microestructuras resultantes surgen de rotar el sustrato sobre el ángulo acimutal entre cada deposición tal y como se describe en la sección anterior. En todos los casos que se presentan en la Figura 3 el ángulo de deposición fue: $\alpha(TiO_2)=60°$ y $\alpha(SiO_2)=85°$. Esta configuración se escogió ya que, de esta manera, el material de mayor índice (TiO_2) crece en condiciones de menor porosidad (ver Capítulo 2), mientras que el material de menor índice (SiO_2) se prepara en la configuración en la que la estructura resultante es más porosa. Ello permite obtener un mayor contraste de índices de refracción entre las capas que componen el apilamiento.

Las imágenes correspondientes a la Figura 3(a) y 3(b) recogen las micrografías detectando electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE) de la misma muestra, la cual se preparó manteniendo el sustrato en la misma orientación acimutal durante todo el proceso de fabricación. A esta configuración la denotaremos como: $\phi(TiO_2)=\phi(SiO_2)=0°$. Claramente, en la imagen que recoge los electrones retrodispersados (3(b)), pueden distinguirse las capas correspondientes al TiO_2 (1, 3 y 5), que dan lugar a las regiones más brillantes, y al SiO_2 (2 y 4) dando lugar a regiones oscuras. Esta diferencia de contraste se debe a la mayor densidad electrónica del titanio respecto del silicio. En este primer caso que se presenta, se obtuvieron canales rectos paralelos al crecimiento columnar.

La Figura 3(c) muestra el efecto en la estructura columnar que se obtiene al hacer girar el sustrato 180° sobre el ángulo acimutal entre cada deposición, $\phi(TiO_2)=0°$ y $\phi(SiO_2)=180°$, según la notación anterior. La morfología que presentan las multicapas crecidas bajo estas condiciones es zig-zag.

La última microestructura que se ha estudiado deriva del giro acimutal del sustrato 90° entre cada deposición $\phi(TiO_2)=0°$, $\phi(SiO_2)=90°$, $\phi(TiO_2)=180°$ y $\phi(SiO_2)=270°$. Se trata de una forma helicoidal segmentada que se muestra en la Figura 3(d).

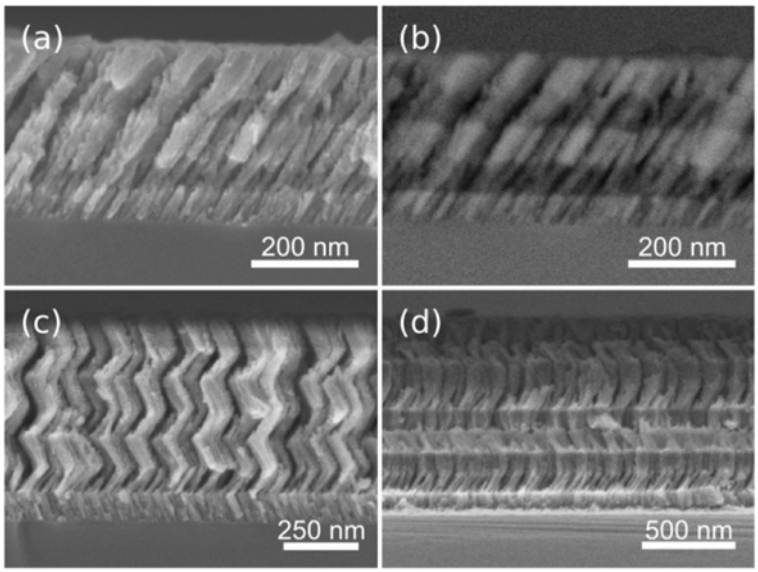


Figura 3. Micrografías SEM, en sección transversal, detectando electrones secundarios (a), (c) y (d) y retrodispersados (b), de multicapas de TiO_2-SiO_2 depositadas por GLAD. Las distintas morfologías que se presentan surgen de variaciones en su preparación, como se indica en el Esquema 1.

3.3. Caracterización óptica

Como se describió anteriormente, la respuesta óptica de un cristal fotónico unidimensional depende del índice de refracción de las capas constituyentes y del espesor de las mismas. Así, al aumentar el contraste de índices entre las capas sucesivas, el pico de reflexión se torna más ancho e intenso, mientras que, al aumentar los espesores de dichas capas, se produce un desplazamiento en la posición del máximo de reflexión hacia mayor longitud de onda. Además de ambos factores, el espectro de reflectancia del cristal depende también del número de capas que lo formen, de modo que al aumentar el número de capas (celdas unidad) en la dirección de apilamiento, este máximo de reflectancia se hace más intenso y estrecho.

La respuesta óptica propia de este tipo de materiales puede registrarse mediante un espectrofotómetro de incidencia normal en el que se registra la reflectancia normal del sistema. El buen acuerdo entre la teoría y los resultados experimentales se pone de manifiesto en la Figura 4, la cual muestra la evolución del pico de Bragg de un cristal fotónico crecido por GLAD al aumentar el número de capas (N).

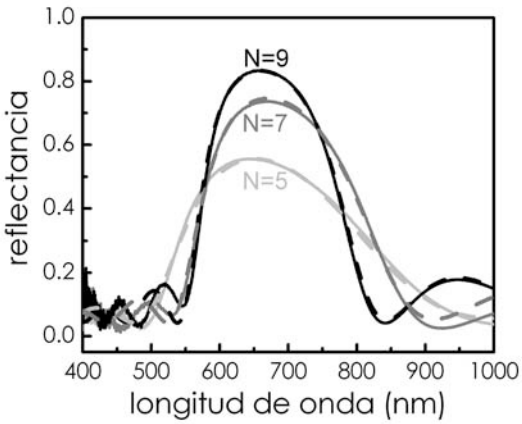


Figura 4. Espectros experimentales de reflectancia especular obtenidos para 1DPCs preparados con N capas alternas de TiO_2-SiO_2 (línea continua) y su correspondiente comparación con datos extraídos de un modelo teórico (línea discontinua).

En la simulación de la respuesta óptica de estos materiales se empleó un programa cuyo código está basado en la aproximación de onda escalar [31]. Para ello se adoptaron las siguientes restricciones:

i) Cada capa se constituye por un medio homogéneo de espesor (d) e índice de refracción efectivo (n).
ii) Las capas del mismo material tienen los mismos parámetros ópticos.
iii) Los espesores de cada capa se ajustaron teniendo en cuenta las imágenes de SEM obtenidas para cada una de las muestras y suponiendo una tolerancia del 10%.

La concordancia existente entre la simulación (líneas discontinuas) y las medidas experimentales (líneas continuas) da cuenta de la gran calidad óptica de los materiales obtenidos.

Con el fin de ilustrar el efecto de la aparición del color característico de este tipo de materiales, y el control que se tiene con la técnica GLAD sobre éste, se midieron en reflectancia normal muestras con distintos parámetros estructurales. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 5(a). Como se comentó al comienzo del capítulo, la posición de estos máximos en el espectro visible depende de los parámetros ópticos de las capas constituyentes. En el caso presentado las condiciones de preparación se detallan en la Tabla 1 (de izquierda a derecha en la Figura 5).

Además se tomaron fotografías de distintas multicapas TiO_2-SiO_2 (Figura 5(b)) que dan cuenta de la homogeneidad del color en toda la muestra, demostrándose que la técnica GLAD posee una gran versatilidad a la hora de obtener porosidades y colores bien definidos.

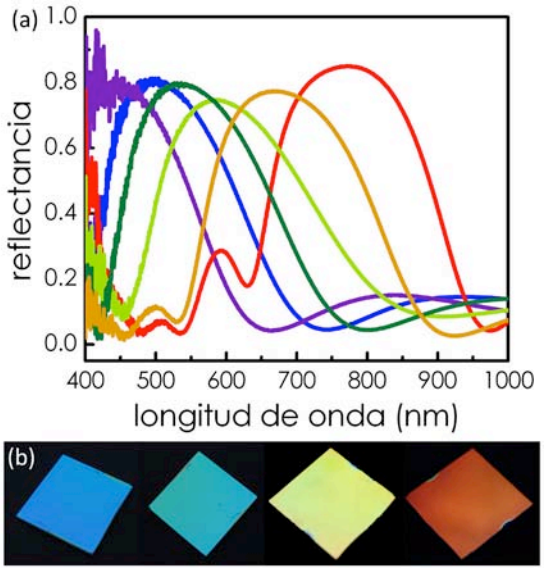


Figura 5. (a) Espectros de reflectancia especular recogidos bajo incidencia normal de diferentes multicapas de TiO_2-SiO_2 depositadas por GLAD. Los parámetros de cada muestra se detallan en la Tabla 1. (b) Fotografías de distintos cristales fotónicos con diferente parámetro de red. Los sustratos son piezas de vidrio de 2.5x2.5 cm^2.

Tabla 1. Resumen de las condiciones experimentales empleadas para las muestras cuya respuesta óptica se muestra en la Figura 5.

λ(máx)	Ángulo de deposición[a]	Espesor $d(TiO_2)= d(SiO_2)$	Ángulo acimutal (ϕ)
450 nm	$\alpha(TiO_2)=60°$ $\alpha(SiO_2)=85°$	75nm	$\phi(TiO_2)= \phi(SiO_2)=0°$
500 nm	$\alpha(TiO_2)=60°$ $\alpha(SiO_2)=85°$	83 nm	$\phi(TiO_2)= \phi(SiO_2)=0°$
535 nm	$\alpha(TiO_2)=60°$ $\alpha(SiO_2)=85°$	90 nm	$\phi(TiO_2)= \phi(SiO_2)=0°$
585 nm	$\alpha(TiO_2)=60°$ $\alpha(SiO_2)=85°$	98 nm	$\phi(TiO_2)=0°$ $\phi(SiO_2)=180°$
670 nm	$\alpha(TiO_2)=60°$ $\alpha(SiO_2)=85°$	106 nm	$\phi(TiO_2)= 0°$ $\phi(SiO_2)=180°$
770 nm	$\alpha(TiO_2)=60°$ $\alpha(SiO_2)=85°$	127 nm	$\phi(TiO_2)=0°$ $\phi(SiO_2)=90°$ $\phi(TiO_2)=180°$ $\phi(SiO_2)=270°$

[a]*Nota, los índices de refracción son; $n(TiO_2)=1.75$ y $n(SiO_2)=1.24$*

La posición espectral de cada reflexión se obtuvo diseñando con precisión las distintas muestras, teniendo en cuenta los valores del índice de refracción de cada una de las capas constituyentes así como el espesor de las mismas. Estos parámetros se controlaron por medio del ángulo de deposición (α) y el tiempo de deposición, respectivamente. Con estos resultados queda demostrada la capacidad de ajustar el color de reflexión de Bragg a lo largo de todo el espectro visible, así como la posibilidad de obtener cristales fotónicos unidimensionales de gran calidad óptica empleando un amplio rango de condiciones experimentales.

Con el propósito de comprobar la uniformidad del material preparado, se registraron varios espectros de reflectancia con incidencia especular en distintas zonas de la muestra. Las medidas fueron tomadas con una separación de 2 mm a lo largo de una línea sobre el sustrato en dos sistemas de diferente morfología. El resultado obtenido queda reflejado en la Figura 6.

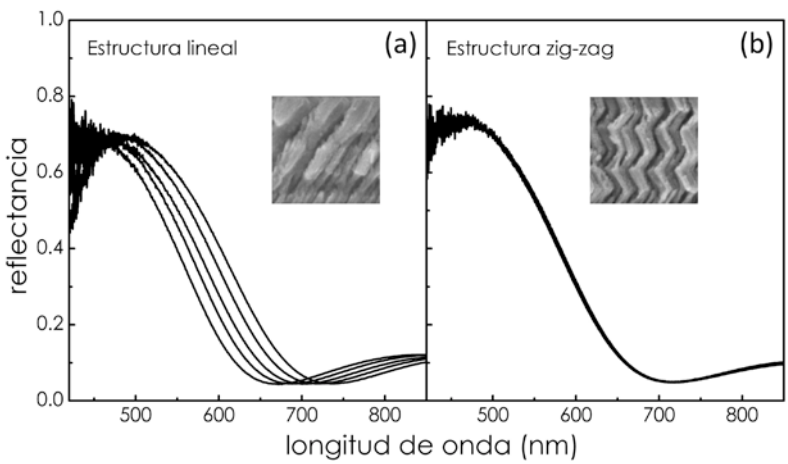


Figura 6. Serie de espectros de reflectancia especular iluminando con incidencia normal un área de 100x100 μm^2, separados entre sí 2 mm a lo largo de una línea en la dirección del flujo de evaporación, para dos multicapas diferentes. En ambos casos los ángulos de deposición fueron: $\alpha(TiO_2)=60°$ and $\alpha(SiO_2)=85°$, mientras que el ángulo acimutal se varió según: (a) $\phi(TiO_2)=\phi(SiO_2)=0°$ y (b) $\phi(TiO_2)=0°$, $\phi(SiO_2)=180°$. Micrografías de SEM correspondientes a las microestructuras empleadas en cada análisis acompañan a los resultados de caracterización óptica.

La multicapa de microestructura lineal, cuyos espectros se muestran en la Figura 6(a), es la que aparece en la Figura 3(a); mientras que los expuestos en la Figura 6(b) provienen de la muestra con morfología zig-zag presentada anteriormente en la Figura 3(c). Según los resultados obtenidos se puede concluir que los cristales fotónicos preparados con estructura zig-zag poseen mayor uniformidad lateral en la respuesta óptica que los de morfología lineal. Esto se debe a que existe una pequeña variación en el espesor a lo largo del sustrato inherente a la posición geométrica de éste durante la deposición. Ésta diferencia, aunque pequeña, se acrecienta al mantener la posición original durante el sucesivo apilamiento de las distin-

tas capas. Esta inhomogeneidad en los espesores provoca una variación en la respuesta óptica, la cual queda patente en el desplazamiento que sufre el pico de reflectancia en el espectro visible hacia mayores longitudes de onda (Figura 6(a)). Sin embargo, esta inhomogeneidad a lo largo de la superficie de la multicapa, se compensa con el giro del sustrato sobre el eje acimutal, tal y como se demuestra en la Figura 6(b).

A tenor de estos resultados, en los demás estudios realizados se utilizaron únicamente cristales fotónicos preparados en condiciones $\phi(TiO_2)=0°$ y $\phi(SiO_2)=180°$, es decir, con microestructura en zig-zag.

3.3.1. Análisis de parámetros ópticos

Con el fin de estudiar el efecto que tiene el ángulo de deposición con el que se deposita cada capa sobre la porosidad del material resultante, se prepararon cristales fotónicos de once capas (N=11) en los que se mantuvo constante el ángulo de deposición (α = 60°, 70°, 80° y 85°); mientras que el ángulo acimutal se rotó según $\phi(TiO_2)=0°$ y $\phi(SiO_2)=180°$, es decir, 180° tras cada deposición. Recordemos que esta configuración proporciona muestras con una mayor uniformidad lateral.

La respuesta óptica de estos materiales se simuló mediante el programa que emplea un código basado en la aproximación de onda escalar [31] referido anteriormente. De estas simulaciones se extrajeron los parámetros ópticos de los diferentes reflectores preparados. Según el análisis llevado a cabo se observa que, bajo las condiciones experimentales empleadas, las capas alternas del mismo material presentan un índice de refracción muy similar (se usó el mismo valor para todas las capas en los ajustes). Además, se puede concluir que el índice de refracción de ambos tipos de capas empleadas decrece simultáneamente al incrementar el ángulo de deposición (α) bajo el que se prepararon estos materiales, mientras que la porosidad crece.

Estos resultados se reflejan en la Figura 7(a y b). Se observa que los cambios en la porosidad son similares para ambos constituyentes (Figura 7(a)), mientras que para los índices de refracción 7(b), los cambios correspondientes al TiO_2 son más acusados que para el caso del SiO_2. Este resultado se debe a que el óxido de titanio tiene un índice de refracción más alto en su fase compacta. Es decir, si se realiza un cálculo del índice de refracción efectivo (n_{eff}) para el TiO_2 y el SiO_2 suponiendo porosidades similares, empleando una aproximación de medio efectivo, se comprueba que el decrecimiento de n_{eff} con el aumento de porosidad es más acusado cuanto mayor sea el índice de la fase densa del material.

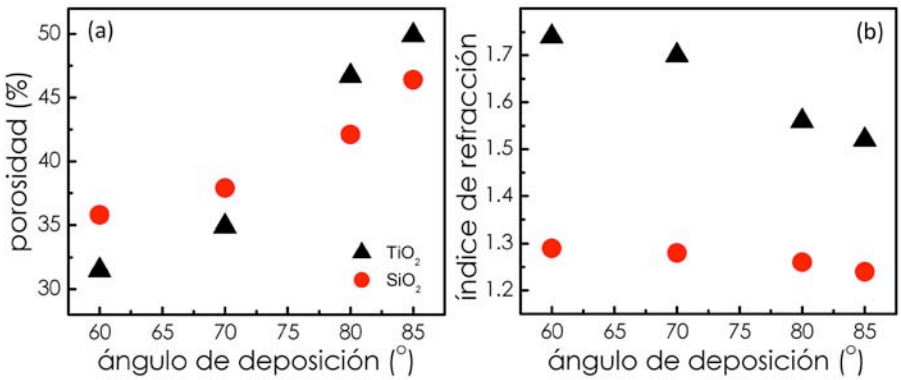


Figura 7. Valores de porosidad (a) e índice de refracción (b) extraídos del ajuste de los espectros de las muestras correspondientes en función del ángulo de deposición (α) con el que fueron crecidas. Los triángulos representan los valores extraídos para las capas de TiO_2 y los círculos de SiO_2.

3.4. Respuesta óptica frente a la infiltración de líquidos

Con el propósito de estudiar la accesibilidad de la red de poros inherente a estas estructuras y la respuesta óptica de estos materiales frente a cambios en el medio circundante, se hizo un estudio comparativo de dos cristales fotónicos de los presentados anteriormente, en concreto aquellos cuya diferencia de porosidad es máxima (ver Tabla 2).

Tabla 2. Porosidad de las capas constituyentes de las multicapas escogidas para el análisis de la respuesta ambiental de los cristales fotónicos crecidos por GLAD. Se adjunta además una medida del contraste de índice. Estos datos fueron obtenidos por simulación.

	$P(TiO_2)$	$P(SiO_2)$	$n(TiO_2)/n(SiO_2)$
$\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=60°$	31%	36%	1.35
$\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=85°$	51%	47%	1.20

Las imágenes de SEM correspondientes se recogen en la Figura 8. Éstas revelan variaciones en el tamaño de poro, siendo claramente mayor en el caso de la multicapa crecida en condiciones de $\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=85°$ (Fig. 8(b)), cuyo análisis reveló previamente que presentaba una mayor porosidad para ambos materiales constituyentes. Este resultado da cuenta de cómo la técnica GLAD permite el diseño de los huecos (canales) en los recubrimientos resultantes, por lo que con ella se pueden obtener cristales con una variación controlada en su respuesta óptica frente a cambios ambientales tal y como se mostrará más adelante.

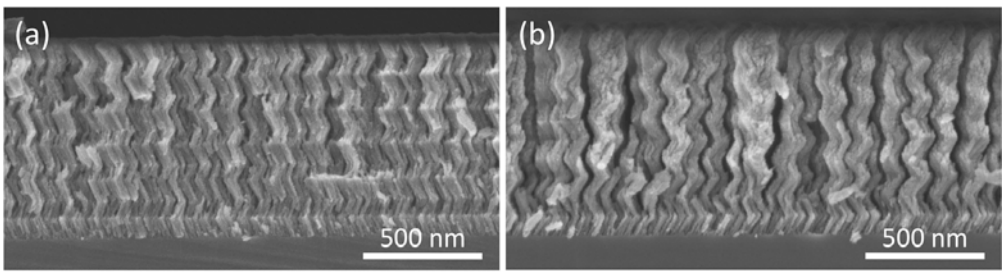


Figura 8. Micrografías SEM de multicapas crecidas por GLAD con distinto ángulo de deposición (α). Las condiciones fueron: $\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=60°$ (a) y $\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=85°$ (b).

La accesibilidad de la estructura se probó por inmersión de las muestras en líquidos de diferente índice de refracción (n). Concretamente se emplearon agua (1.333), isopropanol (1.432), tolueno (1.497) y Cl-benceno (1.525). Los espectros de reflectancia tras cada inmersión se muestran en la Figura 9(a) y 9(b). Se comprueba que, al llenar la red de poros de las multicapas con disolventes de mayor índice, la posición espectral de la reflexión de Bragg sufre un desplazamiento hacia mayor longitud de onda. Este hecho queda recogido en la Figura 9(c) para ambos cristales fotónicos.

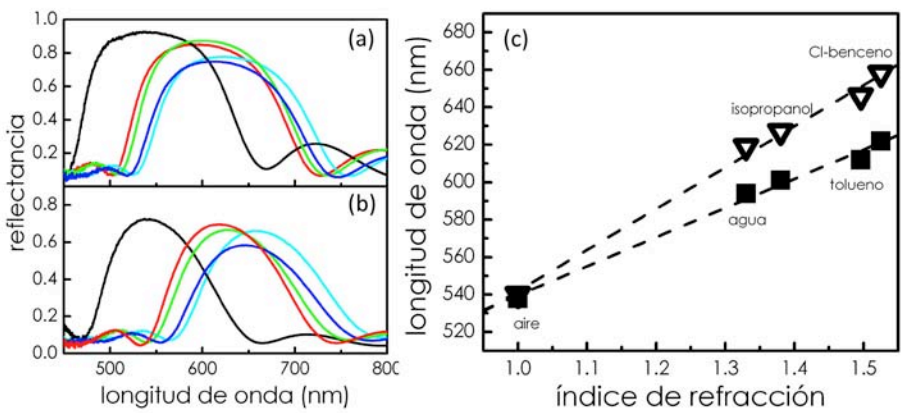


Figura 9. Espectros de reflectancia correspondientes a las muestras $\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=60°$ (a) y $\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=85°$ (b) al ser infiltradas con líquidos de diferente índice de refracción. (c) Evolución de la posición del máximo de reflectancia obtenida del análisis de los espectros mostrados en (a) y (b), dónde los triángulos invertidos se refieren a la muestra $\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=85°$, mientras que los cuadrados representan los cambio producidos en $\alpha(TiO_2)=\alpha(SiO_2)=60°$.

En ambos casos se simularon cada uno de los espectros, obteniendo así los parámetros ópticos de cada reflector. Como se expuso anteriormente, los parámetros de cada una de las capas se pueden obtener de manera independiente mediante la simulación de la respuesta óptica correspondiente. Para estimar los valores de índice de las capas constituyentes (n_1 y

n_2) se emplea la ecuación de Bruggeman (ver Capítulo 2), suponiendo que los dos medios coexistentes son aire y el óxido correspondiente. Sin embargo, para simular la situación de infiltración total, se supuso que los medios que coexisten son el disolvente con un factor de llenado igual a la porosidad hallada en seco y el óxido.

A tenor del análisis llevado a cabo podemos concluir que la fracción de volumen de poros de cada capa se llena entre un 90% y un 100% cuando las muestras son infiltradas con los distintos disolventes. Esto confirma la existencia de porosidad accesible y la buena interconectividad entre los poros creados en cada material al ser apiladas las capas que lo integran.

Tal y como se esperaba, los desplazamientos espectrales más pronunciados se correspondieron con la estructura que presentaba una mayor porosidad. Se observa además que, para un número de capas dado, a menor contraste de índices de refracción, menor intensidad se recoge en el pico de reflexión y éste se estrecha (Figura 9(b)).

3.5. Sumario

Se ha desarrollado una ruta sintética basada en GLAD para obtener cristales fotónicos unidimensionales porosos fabricados por apilamiento de capas alternas de TiO_2 y SiO_2. Estos recubrimientos presentan una alta calidad óptica e integridad mecánica.

Se ha comprobado que la técnica proporciona una gran precisión en el control de los espesores y de los índices de refracción mediante el control de la porosidad de las capas preparadas, presentando la capacidad de variar el color de reflexión final de los cristales resultantes.

Por último se ha demostrado que la porosidad que presentan estos materiales es una red interconectada accesible, lo que hace que su respuesta óptica sea sensible a cambios ambientales, tales como la infiltración con disolventes de distinto índice de refracción. Además, controlando la porosidad del material se puede controlar el grado de sensibilidad a cambios en el medio circundante.

Referencias

1. S. John, *Strong localization of photons un certain disordered dielectric superlattices*, Physical Review Letters, 1987, **58**, 2486.
2. E. Yablonovitch, *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*, Physical Review Letters, 1987, **58**, 2059.
3. O. Sanchez-Sobrado, M.E. Calvo and H. Miguez, *Versatility and multifunctionality of highly reflecting Bragg mirrors based on nanoparticle multilayers*, Journal of Materials Chemistry, 2010, **20**, 8240.
4. B.V. Lotsch and G.A. Ozin, *Clay Bragg Stack Optical Sensors*, Advanced Materials, 2008, **20**, 4079.
5. D.-L. Guo, L.-X. Fan, F.-H. Wang, S.-Y. Huang and X.-W. Zou, *Porous Anodic Aluminum Oxide Bragg Stacks as Chemical Sensors*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**, 17952.
6. M.J. Sailor and J.R. Link, *"Smart dust": nanostructured devices in a grain of sand*, Chem Commun (Camb), 2005, 1375.
7. L. Pavesi, *Porous silicon dielectric multilayers and microcavities*, Rivista Del Nuovo Cimento, 1997, **20**, 1.
8. P.K. Biswas, D. Kundu and D. Ganguli, *Preparation of wavelenght-selective reflectors by sol-gel processing*, Journal of Materials Science Letters, 1987, **6**, 1481.
9. K.M. Chen, A.W. Sparks, H.C. Luan, D.R. Lim, K. Wada and L.C. Kimerling, *SiO2/TiO2 omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method*, Applied Physics Letters, 1999, **75**, 3805.
10. Q.Y. Zhang, X.L. Li, J. Shen, G.M. Wu, J. Wang and L.Y. Chen, *ZrO2 thin films and ZrO2/SiO2 optical reflection filters deposited by sol-gel method*, Materials Letters, 2000, **45**, 311.
11. H.A. Macleod, *Thin Film Optical Filters*, 2001, Institute of Physics Publishing, London.
12. S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier and J. Dumas, *Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films, 2002, **416**, 242.
13. R.M. Almeida and S. Portal, *Photonic band gap structures by sol-gel processing*, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2003, **7**, 151.
14. R.M. Almeida and A.S. Rodrigues, *Photonic bandgap materials and structures by sol-gel processing*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, **326**, 405.
15. J.J. Steele, A.C. van Popta, M.M. Hawkeye, J.C. Sit and M.J. Brett, *Nanostructured gradient index optical filter for high-speed humidity sensing*, Sensors and Actuators B-Chemical, 2006, **120**, 213.
16. S. Colodrero, A. Mihi, L. Haggman, M. Ocana, G. Boschloo, A. Hagfeldt and H. Miguez, *Porous One-Dimensional Photonic Crystals Improve the Power-Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells*, Advanced Materials, 2009, **21**, 764.
17. F. Scotognella, D.P. Puzzo, A. Monguzzi, D.S. Wiersma, D. Maschke, R. Tubino and G.A. Ozin, *Nanoparticle One-Dimensional Photonic-Crystal Dye Laser*, Small, 2009, **5**, 2048.
18. M.M. Hawkeye and M.J. Brett, *Optimized Colorimetric Photonic-Crystal Humidity Sensor Fabricated Using Glancing Angle Deposition*, Advanced Functional Materials, 2011, **21**, 3652.
19. G. Vincent, *Optical properties of porous silicon superlattices*, Applied Physics Letters, 1994, **64**, 2367.
20. S. Colodrero, M. Ocana and H. Miguez, *Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals*, Langmuir, 2008, **24**, 4430.
21. M.C. Fuertes, F.J. Lopez-Alcaraz, M.C. Marchi, H.E. Troiani, V. Luca, H. Miguez and G.J.d.A. Arturo Soler-Illia, *Photonic crystals from ordered mesoporous thin-film functional building blocks*, Advanced Functional Materials, 2007, **17**, 1247.
22. B.V. Lotsch and G.A. Ozin, *Photonic Clays: A New Family of Functional 1D Photonic Crystals*, Acs Nano, 2008, **2**, 2065.
23. M.C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A.R. Gonzalez-Elipe, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, G.J.d.A.A. Soler-Illia and H. Miguez, *Sorption properties of mesoporous multilayer thin films*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**, 3157.
24. S. Colodrero, M. Ocana, A.R. Gonzalez-Elipe and H. Miguez, *Response of nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals to ambient vapor pressure*, Langmuir, 2008, **24**, 9135.

25. N. Hidalgo, C. Lopez-Lopez, G. Lozano, M.E. Calvo and H. Miguez, *Characterization of Mesoporous Thin Films by Specular Reflectance Porosimetry*, Langmuir, 2012, **28**, 13777.
26. M.E. Calvo, O. Sanchez Sobrado, G. Lozano and H. Miguez, *Molding with nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals: a route to flexible and transferable Bragg mirrors of high dielectric contrast*, Journal of Materials Chemistry, 2009, **19**, 3144.
27. J.R. Castro Smirnov, M.E. Calvo and H. Miguez, *Selective UV Reflecting Mirrors Based on Nanoparticle Multilayers*, Advanced Functional Materials, 2013,
28. I. Rea, G. Oliviero, J. Amato, N. Borbone, G. Piccialli, I. Rendina and L. De Stefano, *Direct Synthesis of Oligonucleotides on Nanostructured Silica Multilayers*, Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**, 2617.
29. M.E. Calvo, S. Colodrero, N. Hidalgo, G. Lozano, C. Lopez-Lopez, O. Sanchez-Sobrado and H. Miguez, *Porous one dimensional photonic crystals: novel multifunctional materials for environmental and energy applications*, Energy & Environmental Science, 2011, **4**, 4800.
30. M.F. Schubert, J.Q. Xi, J.K. Kim and E.F. Schubert, *Distributed Bragg reflector consisting of high- and low-refractive-index thin film layers made of the same material*, Applied Physics Letters, 2007, **90**, 141115.
31. K.W.K. Shung and Y.C. Tsai, *Surface effects and badn measurements in photonic crystals*, Physical Review B, 1993, **48**, 11265.

Capítulo 4.

Preparación de celdas solares de colorante (DSCs)

Hoy en día existe una creciente demanda, tanto social como económica, para el desarrollo y utilización de fuentes de energía alternativas no ligadas al uso de combustibles fósiles o a los procesos nucleares. Ésta tendencia persigue principalmente reducir los costes y la contaminación ambiental. De esta forma, el sol como fuente inagotable de energía, es una opción de gran interés cuyo uso se está desarrollando tanto en procesos de transformación térmica como fotovoltaica.

Desde su propuesta en 1991 por O'Regan y Grätzel [1], las celdas solares de colorante (DSCs, del inglés *Dye-sensitized Solar Cells*) están cobrando cada vez más relevancia debido a su bajo coste, fácil manipulación, buen funcionamiento a bajas iluminaciones y altas temperaturas [2] o transparencia [3], en este último caso posibilitando su empleo como elemento arquitectónico en forma de vidrios coloreados. De hecho, en el mercado se pueden encontrar ya módulos procesados de manera industrial e incluso objetos de consumo que emplean este tipo de celdas fotovoltaicas. En la Figura 1 se muestran como ejemplos varias fotografías de este tipo de dispositivos desarrollados tanto a escala de laboratorio como en forma de prototipo industrial. Estas imágenes ilustran además algunas de las ventajas que hacen de estas celdas una apuesta atractiva para su uso sistemático en diversas aplicaciones. Entre estas

posibilidades cabe citar su transparencia, la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles [4], emplear máscaras para diseñar motivos y elegir el color final.

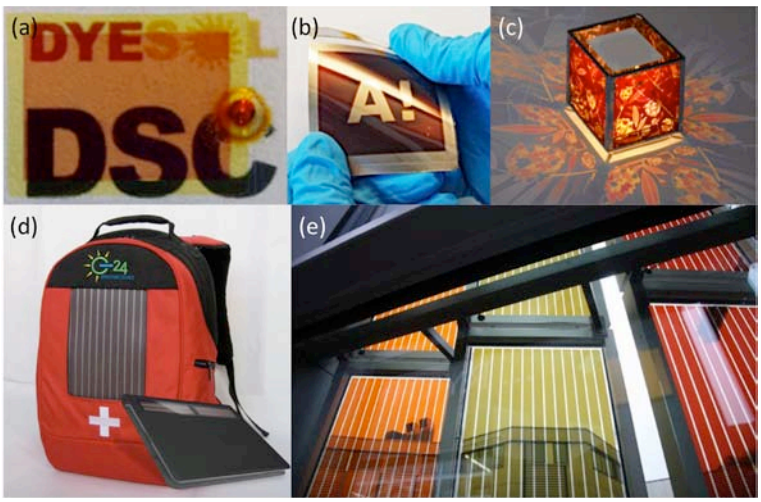


Figura 1. DSCs a escala de laboratorio donde se resalta la transparencia (a) y la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles (b), imágenes obtenidas del sitio web de Dyesol y de la ref. [4] respectivamente. Prototipo de lámpara que emplea DSCs para el aprovechamiento de luz *indoor* diseñado por Sony (c). Mochila y funda para el iPad diseñados y comercializados por G24i y Logitech respectivamente (d). Prototipo de la fachada del nuevo edificio del École Polytechnique Fédérale de Lausanne que integra paneles fabricados con DSCs de diferentes colores (e).

El mejor rendimiento para este tipo de celdas fotovoltaicas se ha obtenido tradicionalmente empleando como fotoánodo nanopartículas (NPs) aglomeradas de TiO_2 (anatasa) de unos 20 nm de tamaño. Las nanopartículas se depositan sobre un sustrato de vidrio conductor, incorporándose un colorante metalorgánico basado en rutenio para sensibilizar el TiO_2 y aumentar la recolección de luz en el rango del espectro visible. Como electrolito se usa una disolución del par rédox I_3^-/I^- en un disolvente orgánico, éste tiene la función de transportar los huecos y cerrar el circuito eléctrico [5, 6]. En la Figura 2 se muestra un esquema general de este dispositivo así como un diagrama de niveles energéticos.

El proceso de separación de cargas comienza con la absorción de un fotón por parte de la molécula de colorante, lo que produce la excitación de un electrón desde su orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) hasta el LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Desde el estado excitado el electrón puede ser inyectado a la banda de conducción del semiconductor (TiO_2) generando así una corriente eléctrica que se recoge en el sustrato conductor. Por otro lado, la molécula de colorante oxidada se regenera por reducción por el par redox I^-/I_3^-. Por último, se cierra el circuito gracias a la difusión de las especies I_3^- a través de la porosidad interconectada de las NPs hasta llegar al contraelectrodo dónde son reducidas.

Sobre el vidrio que actúa de contraelectrodo suele depositarse una capa delgada de platino coloidal que actúa de catalizador en la reducción del I_3^- a I^- [7, 8].

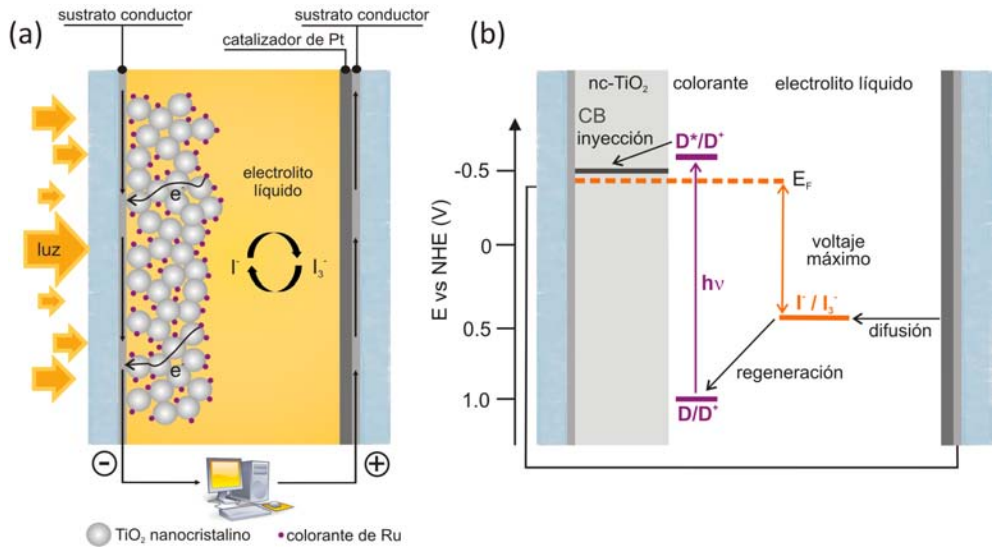


Figura 2. (a) Esquema general de una celda solar de colorante (DSC) y (b) diagrama de energía del proceso de captación de energía lumínica.

Hay numerosos factores que controlan el funcionamiento de estos dispositivos [9-11], por lo que la optimización de cada uno de ellos abre una amplia variedad de posibilidades de investigación. Recientemente, se ha conseguido un rendimiento récord con estas celdas, superando el 12.3% de eficiencia. Para ello se ha empleado como colorante una porfirina modificada y como transportador de huecos un electrolito basado en el par Co(II)/Co(III) [12]. En paralelo a la consecución de altos rendimientos, se están desarrollando diversas líneas de investigación para mejorar otras características no menos importantes de estos dispositivos, como son su estabilidad [13-15], la eficiencia en la recolección de electrones [10, 16, 17], sus propiedades ópticas [18-20], etc.

Una línea de investigación de gran actualidad en estos momentos se refiere al empleo de fotoánodos formados por nanoestructuras alineadas 1D, tales como nanocables y nanotubos [21-25]. La principal ventaja que presentan estas estructuras frente a los electrodos de nanopartículas reside en una mejor recolección de los electrones inyectados al proporcionar caminos más directos y menos probabilidades de recombinación de estos electrones con la especie oxidada del electrolito. La causa de esta disminución de la recombinación se relaciona con que, en las estructuras 1D, las especies implicadas en el par rédox encuentran un camino más directo en su difusión hasta el contraelectrodo que en el caso de las NPs, donde el camino tiende a ser más tortuoso. Esta suma de factores conlleva un transporte de cargas

rápido a través del semiconductor, así como una velocidad de recombinación lenta, lo que minimiza las pérdidas de carga [10].

Sin embargo, el empleo de nanoestructuras unidimensionales como electrodos suele implicar la disminución del área superficial de la capa de óxido, inconveniente que se traduce en una disminución notable del aprovechamiento de la radiación incidente lo que va en detrimento de las prestaciones del dispositivo final. Con el fin de soslayar este problema se han propuesto varias alternativas; una de las más empleadas es el uso de colorantes de alto coeficiente de extinción [26, 27], otra de ellas es el incorporar estructuras que modifican la óptica de colección de luz para aumentar el aprovechamiento de la radiación [28]. No obstante, estas estrategias quedan fuera del alcance del objetivo del presenta capítulo, por lo que no se abordarán.

En la bibliografía pueden encontrarse algunos trabajos en los que se emplean capas preparadas por GLAD como fotoelectrodos en la preparación de celdas solares de colorante [29-32] o celdas híbridas polímero/óxido (HSCs) [33]. Sin embargo, cabe señalar que en todos estos trabajos se echa en falta un estudio sistemático del efecto que tienen los parámetros característicos de este tipo de capas sobre el rendimiento energético. Por este motivo, en este capítulo se diseña para cubrir dicha carencia, por lo que se presenta un estudio sistemático del rendimiento fotovoltaico de DSCs que emplean capas columnares preparadas a distinto ángulo de deposición y de distinto espesor. Además se demuestra que la morfología del electrodo no afecta al rendimiento de recolección de carga de electrones inyectados, obteniéndose tiempos de vida media muy superiores en comparación con electrodos de nanopartículas.

4.1. Fabricación de las DSCs

4.1.1. Preparación de electrodos nanocolumnares

La preparación de las capas de TiO_2 columnares empleadas como fotoánodos se llevó a cabo en el evaporador por bombardeo electrónico descrito en el Capítulo 2 de esta Tesis, empleando TiO como material precursor. Como sustratos se emplearon piezas de vidrio recubiertas con una capa de ITO (pgo-CEC050S) y obleas de silicio pulidas en el plano (100) para los experimentos de caracterización por SEM (ver Apéndice 1). Las deposiciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y bajo una presión constante de O_2 ($P_{trabajo} \cong 10^{-4}$ torr). El crecimiento durante la deposición se controló por medio de una microbalanza de cristal de cuarzo calibrada previamente; la velocidad de deposición estuvo comprendida entre 0.5 y 1.5 Å/s.

Las muestras estudiadas se prepararon con ángulos de evaporación (α) que variaron entre 60° y 85°. La orientación acimutal del sustrato se ajustó en cada momento para obtener una morfología en zig-zag.

Las capas preparadas, de naturaleza amorfa tras su deposición, se calentaron en un horno tubular bajo atmósfera controlada para propiciar su cristalización a la fase anatasa (400 ºC/4 h/O_2, ver Capítulo 2).

4.1.2. Preparación y ensamblado de las DSCs

Las DSCs se prepararon empleando las capas columnares de TiO_2 como electrodos. Éstas se sumergieron en una disolución 0.5 mM de$(Bu_4N)_2Ru(debpyH)_2(NCS)$, conocido como colorante N719 (Solaronix), en etanol, durante distintos periodos de tiempo según a su espesor. Como contra-electrodo se usaron vidrios conductores (recubiertos con FTO), sobre los cuales se depositó una capa de pasta de platino coloidal (Platisol-T, Solaronix). El electrolito empleado para cerrar el circuito fue una mezcla: 100mM de I_2 (Aldrich, 99.999%), 100mM de LiI (Aldrich, 99.9%), 600mM $[(C_4H_9)_4N]I$ (Aldrich, 98%) y 500mM 4-tert-butilpiridina (Aldrich, 99%); el disolvente usado en este caso fue 3-metoxipropionitrilo. El dispositivo final se selló empleando un termoplástico (SX1170, Solaronix).

4.2. Optimización del fotoánodo

Tal y como se describió en el Capítulo 2 de esta Tesis, dependiendo de la geometría del sistema de preparación de muestras, las capas obtenidas están formadas por nanocolumnas inclinadas cuya separación media viene determinada por el ángulo de deposición bajo el que fueron preparadas.

La Figura 3 muestra las micrografías SEM en sección transversal y en superficie (recuadros) de capas con un espesor nominal de 500 nm (valor determinado en balanza) a distintos ángulos de deposición: 60º(a), 70º (b), 80º (c) y 85º (d). Puede comprobarse cómo las estructuras más abiertas aparecen para mayores ángulos de deposición, las cuales presentan una porosidad más alta según los resultados presentados anteriormente (Capítulo 2). Como se verá más adelante, esta y otras características asociadas a la geometría del sistema durante la preparación de las capas de TiO_2, influyen en el funcionamiento de las DSCs resultante.

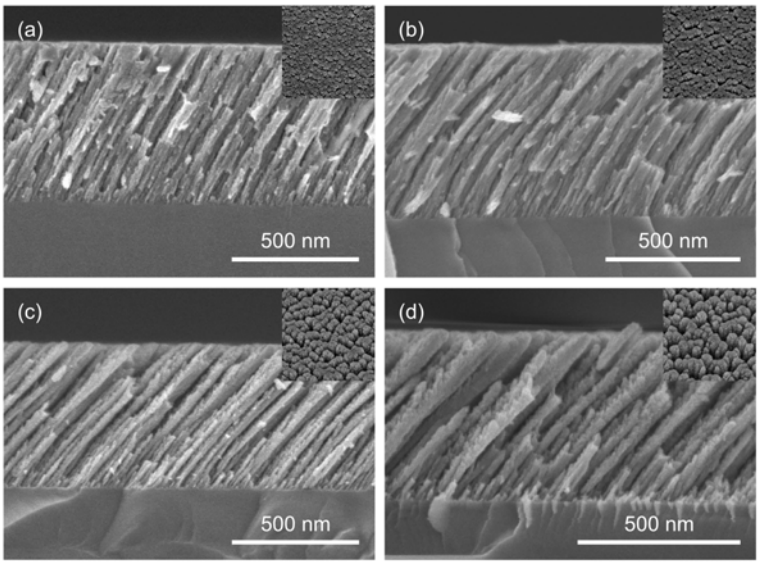


Figura 3. Micrografías SEM de electrones secundarios, en sección transversal y en superficie (recuadros), de capas de TiO_2 crecidas por GLAD a distintos ángulos de evaporación: 60º (a), 70º (b), 80º (c) y 85º (d).

En el Capítulo 2 se hace mención a la cristalinidad (o ausencia de ésta) de las capas de TiO_2 preparadas mediante GLAD. Se comprobó que las muestras obtenidas en condiciones normales de preparación son amorfas, mientras que al someterlas a un tratamiento térmico, el diagrama de difracción que presentan se corresponde con la fase anatasa del TiO_2. Según la bibliografía esta fase es la que mejor rendimiento produce en este tipo de celdas solares. Para las muestras calcinadas, se evaluó el tamaño de grano cristalino mediante la fórmula de Scherrer, según la aproximación de cristales esféricos, obteniéndose un valor de 89 nm. Recordemos que los dominios cristalinos de las nanopartículas empleadas usualmente en la preparación de fotoánodos de titania están en torno a 20 nm. Un mayor tamaño de dominio cristalino puede *a priori* considerarse beneficioso para el uso de estas nanoestructuras como fotoánodos en DSCs.

Con el fin de evaluar el funcionamiento de las DSCs fabricadas con ánodos de TiO_2 preparados mediante GLAD, se llevaron a cabo medidas de corriente *versus* voltaje (I-V) bajo iluminación. Este tipo de ensayos es uno de los más habituales para la caracterización de este tipo de dispositivos. De su análisis se extraen parámetros tan importantes como la eficiencia energética de la celda (η), la potencia máxima (P_{max}), factor de llenado (FF), etc. Una descripción más detallada sobre la caracterización fotovoltaica estándar de estos dispositivos se recoge en el Apéndice 2.

4.2.1. Tiempo de inmersión

Al tratarse de un electrodo con unas características morfológicas diferentes a los que emplean NPs comerciales de TiO_2, un parámetro importante a controlar es el tiempo de inmersión de estos en la disolución de colorante. Para optimizar el grado de incorporación de colorante se llevaron a cabo una serie de ensayos en los que cuatro muestras de TiO_2 cristalino, de espesor en balanza 500 nm, crecidos a un ángulo de α = 60º, se introdujeron en la disolución del colorante N719 por distintos periodos de tiempo: 0.5, 1, 2 y 3 horas. Las celdas solares resultantes se evaluaron comparando su rendimiento fotovoltaico. La eficiencia extraída de las curvas I-V medidas para éstas se muestra en la Figura 4. Se observa que el mejor resultado es el que se corresponde con una inmersión de 2 horas. A la vista de este resultado se ajustó el tiempo de adsorción de cada electrodo en función de su espesor, manteniéndolo 2 horas en la disolución de colorante por cada 500 nm nominales de TiO_2.

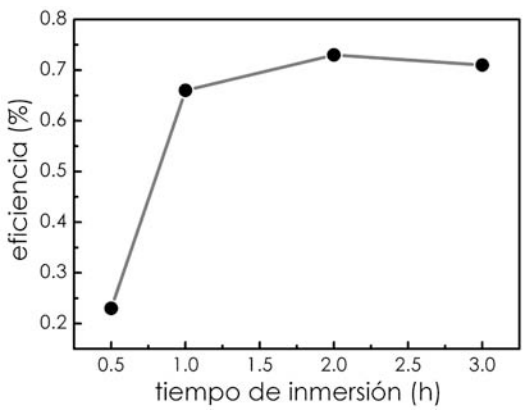


Figura 4. Valores de eficiencia calculados a partir de las curvas I-V correspondientes a DSCs preparadas con capas de 500 nm de TiO_2 depositadas a α = 60º en función del tiempo de inmersión en la disolución de colorante.

4.2.2. Cantidad de colorante

En el Capítulo 2 de esta Tesis se ha mostrado que propiedades tales como la porosidad, distancia entre columnas, rugosidad, etc. varían en función del ángulo de deposición al que se prepara la capa. Por ello se consideró importante determinar cuál es el ángulo de deposición óptimo cuando se pretende utilizar las capas de TiO_2 como fotoánodos. Con este propósito, se seleccionaron láminas de 500 nm de TiO_2 preparadas a ángulos α de 60º, 70º, 80º y 85º, y se sumergieron durante 2 horas en la disolución de N719. Con estas capas infiltradas con colorante se fabricaron DSCs y se verificó su funcionamiento. En estos ensayos se emplearon electrodos antes y después de ser tratados térmicamente, estos últimos para obtener la fase cristalina anatasa. La Figura 5 y la Tabla 1 recogen los resultados obtenidos para este conjunto de muestras.

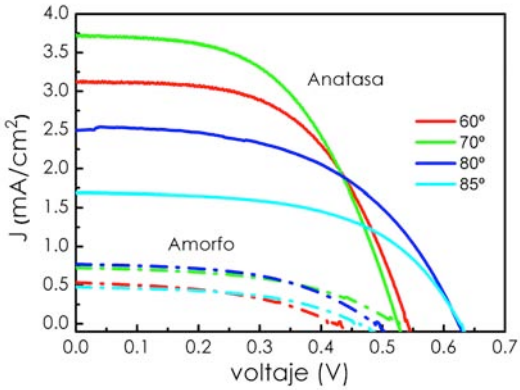


Figura 5. Curvas I-V correspondientes a DSCs preparadas con capas de 500 nm de TiO_2 depositadas a distintos ángulos α. Se comparan los resultados obtenidos para el caso de electrodos cristalinos y amorfos.

Una tendencia general de las celdas solares que emplean nanocolumnas de TiO_2 sin calcinar es que muestran valores muy bajos tanto de densidad de corriente (J_{sc}) como de voltaje (V_{oc}). Como consecuencia de ello, estas celdas presentan un rendimiento significativamente más bajo en comparación con los dispositivos que emplean electrodos cristalinos. En concreto, en el primero de los casos no se obtuvo una eficiencia (η) mayor al 0.2%, mientras que para el segundo caso el mayor valor fue η = 1%. La razón de esta mejora está claramente asociada con la transición del TiO_2 de amorfo a cristalino y al hecho que los óxidos subestequiométricos y amorfos están caracterizados por la presencia de una alta cantidad de defectos (por ejemplo: vacantes de oxígeno, defectos estructurales, etc.) [34, 35] que actúan como trampas de electrones, limitan su movilidad [36] y, por tanto, favorecen los procesos de recombinación [37, 38] para los pares electrón-hueco.

Tabla 1. Parámetros característicos deducidos del análisis de las curvas I-V presentadas en la Figura 5. Los electrodos empleados fueron capas de TiO_2 depositadas a distinto α con (C=cristalino) y sin (A=amorfo) tratamiento térmico. Además se presenta la cantidad de colorante extraída de los fotoánodos para las DSCs de mejor funcionamiento.

Muestra	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Eficiencia (%)	Colorante adsorbido (10^{-6} M/cm^2)
A_60	0.43	0.53	0.44	0.10	-
A_70	0.52	0.72	0.42	0.16	-
A_80	0.49	0.77	0.50	0.19	-
A_85	0.47	0.48	0.49	0.11	-
C_60	0.54	3.13	0.56	0.94	3.52
C_70	0.52	3.73	0.53	1.04	3.47
C_80	0.62	2.49	0.54	0.83	2.60
C_85	0.62	1.69	0.57	0.60	2.35

Dados los resultados anteriores, el resto de los estudios llevados a cabo en esta Tesis se centraron únicamente en DSCs preparadas con electrodos cristalinos. Refiriéndonos a estos últimos, se puede comprobar que el empleo de capas crecidas con la misma cantidad de TiO_2 en balanza pero a distinto ángulo de evaporación presentan una variación en la eficiencia energética que va desde un 0.6% para la muestra preparada a 85º hasta un 1.04% para la muestra preparada a 70º (ver Tabla 1). Esta diferencia deriva del hecho de que la J_{sc} obtenida para la celda preparada con el electrodo crecido a α = 85º fue de 1.69 mA/cm^2, mientras que para la que reporta mayor eficiencia, α = 70º, fue de más del doble: 3.73 mA/cm^2.

Es sabido que las capas depositadas por GLAD muestran una fuerte dependencia de sus características morfológicas con el ángulo de deposición, una de ellas es la superficie específica del material resultante. Esta característica no muestra una correlación lineal como ocurría con la porosidad, que aumenta con el ángulo de deposición, sino que experimenta un incremento hasta llegar a un máximo ($\alpha \approx$ 65º) y luego sufre un decrecimiento para ángulos de deposición mayores [39]. Debido a esta tendencia, y para entender el comportamiento observado en las DSCs preparadas con capas crecidas a distinto α, se decidió extraer el colorante adsorbido en las muestras cristalinas y comparar la cantidad extraída con los valores de eficiencia energética.

La desorción del colorante se llevó a cabo por inmersión de los fotoánodos en una disolución 0.1 M de NaOH aq., según se describe en la referencia [40]. Tras la desorción, la disolución tomó un color rosáceo, propio del N719, mientras que el electrodo quedó sin coloración alguna. Los valores de concentración obtenidos se recogen en la Tabla 1, mientras que los espectros de absorbancia de la disolución se muestran en la Figura 6. Se comprueba que las capas depositadas a α = 60º y 70º son capaces de adsorber en su superficie una mayor cantidad de colorante que las crecidas a mayor ángulo de deposición (α = 80º y 85º). Este resultado concuerda con lo predicho teóricamente sobre la evolución de superficie específica en capas GLAD [39] y pone de manifiesto que un mayor volumen relativo de poros no implica necesariamente una mayor superficie específica. Por tanto, y como primera aproximación, se atribuye el máximo de eficiencia energética obtenida para las celdas preparadas con capas crecidas a 70º a su mayor capacidad de adsorción de colorante para un volumen efectivo de la capa.

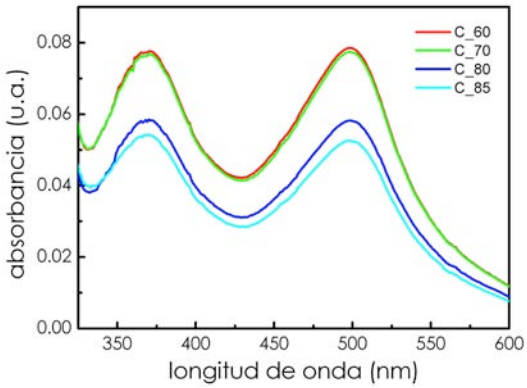


Figura 6. Espectros de absorción UV-Vis de las disoluciones resultantes al extraer el colorante N719 de los electrodos de las DSCs reportadas en la Tabla 1.

4.3. Influencia del espesor del fotoánodo

En un intento por mejorar el funcionamiento de las celdas solares construidas a partir de las capas de TiO_2 preparadas mediante GLAD, se depositaron láminas de espesores crecientes y se evaluó su funcionamiento. De forma paralela, se estudiaron capas donde simplemente se varía la cantidad de material evaporado para condiciones de evaporación constante, obteniendo así una microestructura columnar como la que se mostró en la Figura 3, así como capas con distintas microestructuras obtenidas al cambiar el ángulo acimutal durante el proceso de deposición.

Aunque lo más sencillo es mantener la geometría del sistema constante, la morfología en zig-zag obtenida al cambiar el ángulo acimutal implica una serie de particularidades que la hacen más atractiva para el uso como electrodos en DSCs, tal y como se verá más adelante. Por ello, la evaluación del efecto del espesor de TiO_2 en la eficiencia de las DSCs, se realizó mediante el estudio de capas de morfología zig-zag. Para ello se depositaron muestras con distinto espesor de óxido empleando la geometría óptima $\alpha = 70^{o}$ y giros del ángulo acimutal de 180° cada 500 nm nominales de TiO_2. La Figura 7 muestra una micrografía SEM en sección transversal de una capa de 3 μm, la más gruesa utilizada en este estudio, donde se aprecia perfectamente la integración de seis tramos de columnas orientadas en zig-zag. Las muestras de menor espesor resultaron del apilamiento de un menor número de tramos.

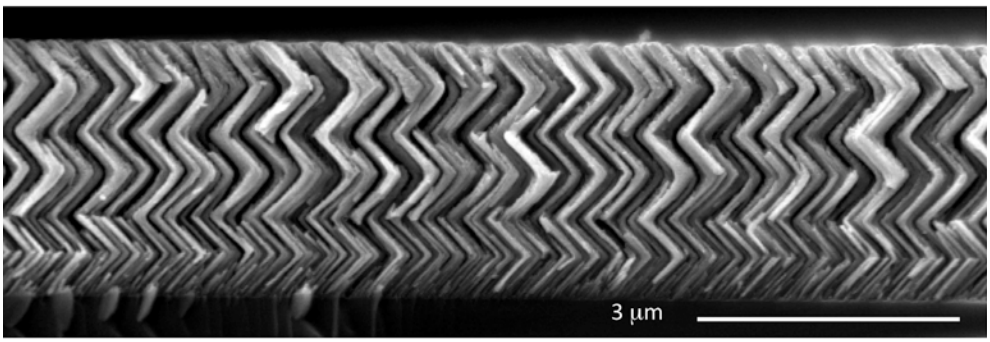


Figura 7. Micrografía SEM de una capa de TiO_2 de 3 μm de espesor preparada por GLAD a α = 70º e integrada por seis tramos de columnas de distinta orientación obtenidas variando el ángulo acimutal 180º.

4.3.1. Distribución del colorante en profundidad

Uno de los requisitos fundamentales para el funcionamiento óptimo de este tipo de celdas solares, es una distribución homogénea del colorante en todo el espesor de capa de semiconductor. Previamente en el grupo de investigación se han llevado a cabo ensayos de adsorción de colorantes de distinta naturaleza como porfirinas [41] o rodaminas [42], tanto en capas de TiO_2 como de SiO_2. Sin embargo, las láminas preparadas tuvieron un espesor inferior a 500 nm en todos los casos. Dado que el comportamiento puede ser diferente en las capas aquí estudiadas se decidió evaluar tanto la cantidad global de colorante incorporada en las mismas, como su distribución en profundidad.

Con el propósito de confirmar que el colorante adsorbido se encuentra homogéneamente distribuido por todo el espesor de la capa de TiO_2 se empleó la técnica TOF-SIMS (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*) para medir perfiles de distribución de elementos en profundidad. El ensayo se hizo sobre una capa de 2 μm de TiO_2 crecida sobre ITO y sumergida previamente durante 8 horas en la disolución de N719. El resultado del experimento se muestra en la Figura 8. Dado que el sistema a evaluar puede esquematizarse como: vidrio/ITO/TiO_2+N719; las señales que se siguieron como indicativas de la distribución en profundidad del colorante son las correspondientes al titanio, rutenio, silicio e indio. Se comprueba que las señales del Ti, asociada al electrodo, y del Ru, proveniente del N719, siguen secuencias prácticamente paralelas, descendiendo simultáneamente al aparecer las señales correspondientes al In y al Si indicativas de haber alcanzado el sustrato en el proceso de desbastado iónico característico de esta técnica. Este comportamiento prueba claramente que el colorante N719 se encuentra adsorbido de manera homogénea en todo el espesor de la capa de TiO_2 y descarta que exista cualquier restricción a la difusión de las moléculas de colorante a lo largo de los electrodos con morfología en zig-zag.

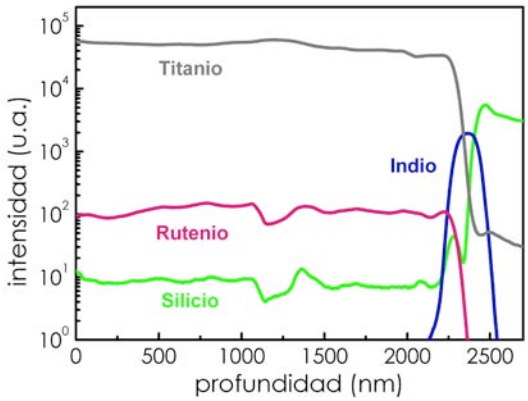


Figura 8. Registro de las señales TOF-SIMS más características del sistema vidrio/ITO/TiO_2+N719 en función de la profundidad de análisis.

4.3.2. Caracterización fotovoltaica

Una vez probada la eficacia del protocolo de infiltración de colorante, se caracterizó el comportamiento fotovoltaico de las celdas solares preparadas con capas de TiO_2 de distinto espesor preparadas a α = 70º. Los resultados obtenidos para el set de DSCs se muestran en la Figura 9 y en la Tabla 2. Dado que, como se ha indicado anteriormente, un parámetro crítico en el funcionamiento de las DSCs es la cantidad de colorante que puede ser incorporado en los electrodos, se extrajo éste en cada uno de los casos estudiados, siguiendo la metodología descrita en la [40].

En líneas generales se observa un aumento de la eficiencia energética (Figura 9(a)) de las celdas conforme aumenta el espesor de la capa de TiO_2 empleada como electrodo de trabajo, al menos hasta las 3 μm, máximo espesor evaluado. Además, la forma que describen los datos de concentración de colorante en la disolución tras ser extraído de los distintos electrodos obtenidos a partir de los espectros de absorbancia es muy similar a la descrita por los datos de eficiencia, lo que puede interpretarse como una relación directa. Las curvas I-V de las celdas empleadas en el análisis y los espectros de absorbancia obtenidos de las disoluciones resultantes también se recogen en la Figura 9((b) y (c) respectivamente). Los parámetros más relevantes extraídos del análisis de estos experimentos se muestran en la Tabla 2.

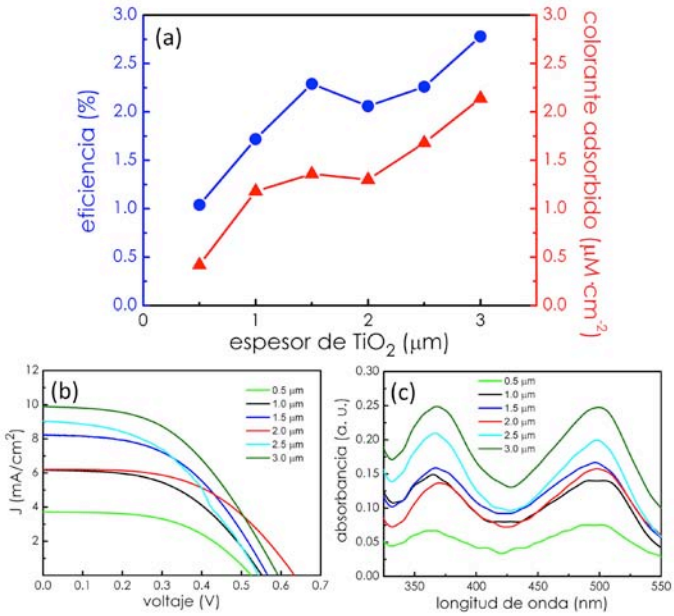


Figura 9. (a) Curvas I-V obtenidas para las DSCs preparadas con electrodos de espesor creciente y morfología zig-zag. (b) Espectros de absorción UV-vis de las disoluciones obtenidas tras la desorción del colorante para estas mismas DSCs. (c) Comparación de los valores de eficiencia, extraídos de las curvas I-V con la concentración de colorante.

Tabla 2. Parámetros más relevantes de la caracterización fotovoltaica extraídos de las medidas presentadas en la Figura 9. Se acompaña de la cantidad de colorante extraída en cada caso.

Espesor (μm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Eficiencia (%)	Colorante adsorbido (10^{-6} M/cm^2)
0.5	0.52	3.73	0.53	1.04	0.35
1.0	0.55	6.80	0.51	1.72	1.18
1.5	0.57	8.25	0.49	2.29	1.36
2.0	0.63	6.21	0.52	2.06	1.30
2.5	0.54	9.05	0.46	2.26	1.68
2.5[c]	0.67	13.44	0.37	3.37	4.54
3.0	0.59	9.90	0.47	2.78	2.14

[c]*Electrodo de NPs*

Para evaluar la idoneidad de usar las capas de TiO_2 GLAD como fotoánodos en celdas solares de colorante frente al uso clásico de NPs sinterizadas, a efectos comparativos se preparó y caracterizó una DSC empleando como electrodo de trabajo NPs comerciales (Solaronix). En este caso el espesor medido de la capa de TiO_2 fue de 2.5 μm. Los resultados obtenidos de la caracterización fotovoltaica se muestran en la Tabla 2. Puede comprobarse

que estos valores, aunque mayores, son del orden de los obtenidos para celdas integradas por fotoánodos del mismo espesor preparados por evaporación. Cabe resaltar que esta equivalencia en la eficacia se produce pese a que la cantidad de colorante es, como cabe esperar, mucho mayor en el fotoánodo integrado por NPs.

Los valores reportados en la bibliografía para DSCs preparadas con capas GLAD son muy similares a los que aquí se presentan. Por ejemplo, Kiema *et al.* presentaron un estudio en el que empleaban capas de TiO_2 con morfología de nanocolumnas inclinadas con las que obtienen una eficiencia máxima del 4% [29], con un electrodo de espesor 11.9 μm, es decir, cuatro veces mayor que el rango de espesores óptimo estudiados en nuestro caso. El grupo de Yang *et al.* reportó una eficiencia del 2.78%, el mismo valor de eficiencia máxima que se obtiene en nuestro caso, utilizando un electrodo de espesor 4 μm. Sin embargo, estos autores llevaron a cabo los análisis de las DSCs bajo una potencia de iluminación de 650 W/m^2 en lugar de emplear la potencia estándar de 1 sol (1000 W/m^2) [31]. Cabe señalar que una menor intensidad de iluminación suele redundar en mayores eficiencias energéticas, ya que al disminuir la potencia de iluminación también lo hace la cantidad de electrones inyectados y, por tanto, se minimizan los posibles problemas de transporte de corriente que puedan existir.

El análisis realizado muestra que el mayor inconveniente de las estructuras alineadas es la baja superficie específica que poseen, que les lleva a una adsorción de colorante muy baja en comparación con los electrodos de NPs sinterizadas. Sin embargo, aun con este problema, los resultados se muestran prometedores ya que, el funcionamiento del electrodo no se aleja en demasía de la configuración optimizada. Una propuesta interesante a la luz de los datos obtenidos es el empleo de colorantes orgánicos de alto coeficiente de extinción, ya que permite aumentar la absorción de luz reduciendo el número de especies fotoactivas adsorbidas en el semiconductor.

4.4. Influencia de la microestructura del fotoánodo

4.4.1. Efecto de la microestructura zig-zag en las propiedades ópticas

Tanto la bibliografía relacionada como ensayos llevados a cabo en nuestro laboratorio confluyen en que preparar los electrodos mediante GLAD con estructura zig-zag en lugar de emplear simplemente nanocolumnas inclinadas aporta al sistema una serie de ventajas entre las que conviene aquí resaltar las siguientes: (i) aumenta la capacidad de adsorción de moléculas de colorante [32], (ii) compensa la inhomogeneidad en espesor inherente a la geometría de deposición (ver Capítulo 3), el cual puede adquirir importancia al aumentar la cantidad

de depósito, y (iii) minimiza la dispersión de luz con el fin de tener DSCs con mayor transparencia, efecto que se discutirá más adelante.

En consecuencia, vamos a extender la discusión sobre esta última característica dado que una de las aplicaciones estrella de las DSCs es la relativa a su uso como paneles arquitectónicos, por ejemplo como vidrios coloreados para ventanas [43-45]. Para optimizar esta aplicación, la transparencia de estos dispositivos adquiere tal importancia que es necesario llegar a un compromiso entre ésta y el grado de aprovechamiento del espectro solar, minimizando en todo caso la luz dispersada en las celdas.

Un comportamiento común en las láminas preparadas por GLAD es el aumento de la dispersión de luz de menores longitudes de onda al aumentar el espesor de la capa. Este hecho se refleja en una disminución en la transmitancia en la zona de máxima absorción del colorante [29, 46]. Según la bibliografía, este efecto puede contribuir a la mejora del rendimiento fotovoltaico de la DSC, ya que los fotones no absorbidos por las moléculas de colorante, al desviar su trayectoria, aumentan su tiempo de residencia en el fotoánodo posibilitando que se incremente la probabilidad de ser absorbidos [47].

Medidas de transmitancia de capas preparadas por GLAD ponen de manifiesto que, controlando su microestructura, puede minimizarse la cantidad de luz difusa y, por tanto, mejorarse la transparencia del electrodo. Según lo referido previamente, este aumento debería implicar una disminución significativa de la eficacia energética cuando estas capas se usaran como fotoánodos, aunque su uso como elementos arquitectónicos se vería beneficiado. Para estimar este balance de factores y valorar el uso de DSC basadas en capas GLAD en este campo, se realizó la serie de experimentos que se describe a continuación.

En la Figura 10 se recogen los espectros de transmitancia de dos electrodos GLAD de 3 μm de espesor preparados con distinta nanoestructura. En la figura se incluye el espectro de absorbancia del colorante en disolución para su comparación. Puede comprobarse que el espectro obtenido para la morfología en zig-zag (línea roja) queda por encima (mayor transmitancia) que el correspondiente a las nanocolumnas lineales (línea negra). Esto se traduce en una pérdida de transparencia para este último caso, efecto que puede incrementarse usando electrodos con esta misma microestructura con un espesor mayor.

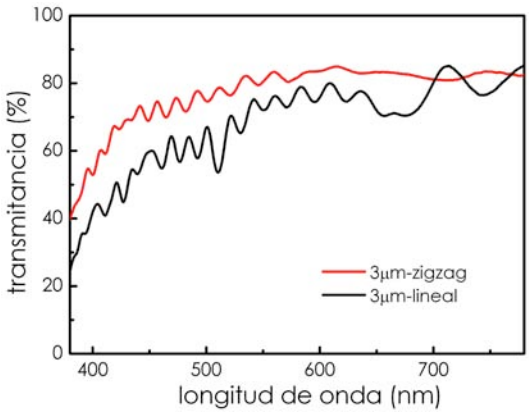


Figura 10. Espectros de transmitancia de UV-Vis de los electrodos preparados con distinta morfología.

La transparencia puede evaluarse según la norma ISO 9050:2003 para la determinación de radiación solar transmitida (τ_V) en vidrios para la construcción, según la siguiente relación:

$$\tau_V = \frac{\sum_{\lambda=380\,nm}^{780\,nm} \tau(\lambda) D_\lambda V(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380\,nm}^{780\,nm} D_\lambda V(\lambda) \Delta\lambda} \qquad \text{(Ec. 1)}$$

donde $V(\lambda)$ es la respuesta fotópica del ojo humano, que representa la sensibilidad relativa de éste con la longitud de onda (ISO/CIE 10527); D_λ se corresponde con el espectro de irradiancia solar AM1.5 y $\tau(\lambda)$ es el espectro de transmitancia de la muestra. Se ha realizado este cálculo para los dos electrodos presentados anteriormente. El valor de τ_V que se obtiene para el caso de morfología en zig-zag está en torno al 81%, mientras que para las nanocolumnas lineales se obtiene τ_V = 72%, lo que supone una pérdida de casi el 10% dependiendo de la microestructura del material.

En el caso que nos ocupa la pérdida de transparencia se debe al aumento de difusión de luz por parte del electrodo, lo cual es atractivo desde el punto de vista del funcionamiento [48] pero va en detrimento de la transparencia del dispositivo, característica, esta última, que se pretende resaltar en este estudio.

4.4.2. Influencia de la microestructura sobre la eficiencia de recolección de electrones

Las secciones anteriores han puesto de manifiesto la ventaja que supone la morfología zig-zag para la transparencia de las DSCs, sin embargo su morfología particular plantea el problema básico de determinar si la creación de codos entre secciones de columna puede afectar a la eficiencia de recolección de electrones inyectados.

El empleo de electrodos 1D nanoestructurados suele justificarse por su alta eficiencia en la recolección de electrones (alta resistencia a la recombinación). Este hecho hace que, aun-

que su capacidad de adsorción de colorante tienda a ser más baja que en el caso de los electrodos de nanoparticulados, los electrones inyectados encuentren menos barreras en su camino hasta la base de recolección y, por tanto, aparezcan indicados para su uso como fotoánodos. Según esto, el diseño de una estructura en zig-zag, donde se rompe la continuidad de la estructura columnar, puede ir en detrimento de esta cualidad y, por tanto, en perjuicio del funcionamiento de las DSCs resultantes. En la bibliografía no se encontró ningún estudio que relacione la "eficiencia de recolección" con el número de codos para un sistema que emplea fotoánodos 1D nanoestructurados, sin embargo sí se han encontrado trabajos que confirman que un aumento del número de codos aumenta la superficie específica del depósito y, por tanto, aumenta la densidad de corriente del dispositivo final [32]. Por todo esto surgió la necesidad de estudiar comparativamente el comportamiento de distintas DSCs preparadas con electrodos crecidos por GLAD con distinta microestructura [49].

Para ello se prepararon capas de 3 μm nominales de TiO_2 con distinto número de codos o segmentos. La Figura 11 muestra las imágenes de SEM correspondientes a las distintas estructuras estudiadas: (a) 3μm-lineal, (b) 3μm-500nm y (c) 3μm-100nm, donde la notación se refiere al espesor nominal en balanza acompañado de la longitud del segmento; el caso de la estructura que no presenta morfología en zig-zag se designa como lineal. En la figura aparece además una micrografía SEM de una capa de NPs comerciales (Degussa P25) que se empleó como referencia (d).

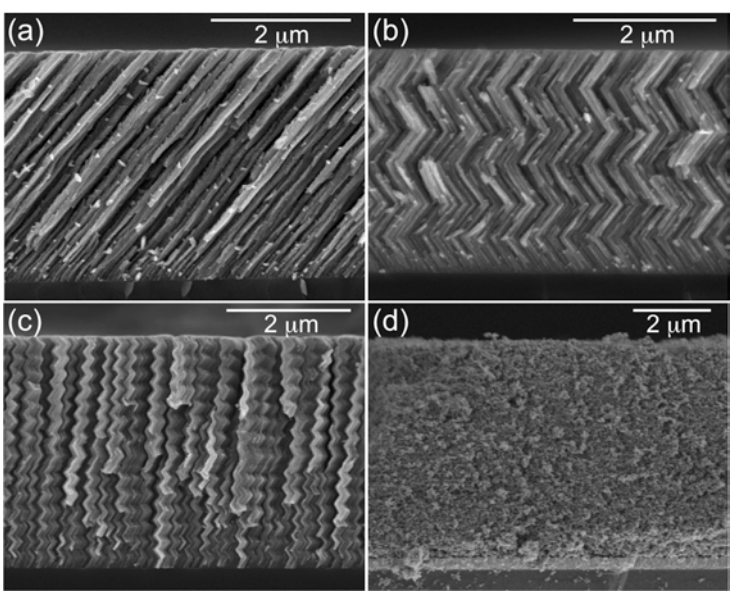


Figura 11. Micrografías SEM de las distintas nanoestructuras de las capas preparadas por GLAD (a-c) y de la capa de NPs comerciales empleadas como referencia (d).

Para estos experimentos las DSCs se prepararon empleando un colorante puramente orgánico de alto coeficiente de extinción (D149) y un electrolito no volátil (basado en líquido iónico). Cabe señalar que aunque ni el diseño de las celdas solares ni las NPs empleadas como referencia son las más utilizadas convencionalmente, sí resultan más convenientes para determinar el efecto de la incorporación de codos en la microestructura del fotoánodo sobre la capacidad de recolección del electrodo nanoestrucutardo y, por lo tanto, sobre el funcionamiento del dispositivo resultante. Con este propósito, en la Figura 12(a) se presentan las curvas I-V correspondientes a las DSCs preparadas con los distintos electrodos. Se observa que los valores de eficiencia están próximos entre sí, aunque la capa de NPs tiene casi el doble de espesor que las depositadas por GLAD.

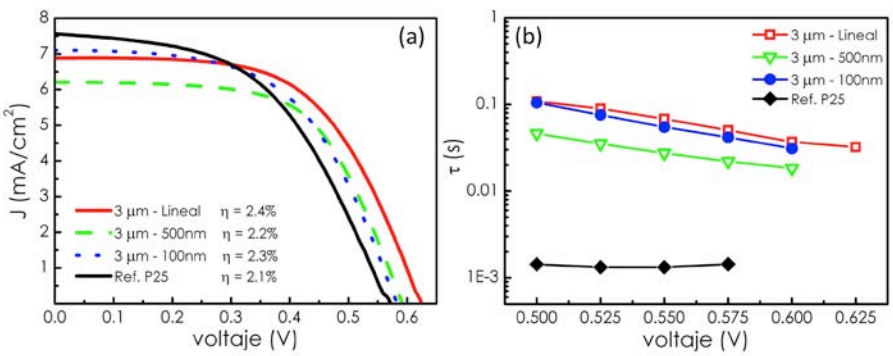


Figura 12. (a) Curvas I-V obtenidas para las DSCs preparadas con las distintas microestructuras estudiadas. (b) Tiempos de vida extraídos a partir de las medidas de EIS.

En contraste con esta equivalencia que no permite discriminar de forma clara entre el comportamiento como fotoánodo de un tipo u otro de capas, los resultados más interesantes se muestran en la Figura 12(b), dónde se han representado los tiempos de vida de los electrones inyectados (τ) frente al voltaje. Esta representación se obtiene mediante el ajuste de las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), para el cual se empleó el modelo de circuito equivalente propuesto por Bisquert y colaboradores [50-53]. Se comprueba que el tiempo de vida en los sistemas nanocolumnares es casi dos órdenes de magnitud superior al resultado obtenido para el electrodo nanoparticulado, mientras que, en comparación, las diferencias entre las distintas microestructuras son mínimas.

Un estudio más exhaustivo se muestra en la ref. [49], quedando así demostrado que incluir codos en un electrodo nanoestructurado 1D preparado por GLAD, no va en detrimento del funcionamiento del dispositivo final, mientras que las ventajas atribuidas a esta microestructura (ver sección anterior) permiten plantear su uso en sistemas arquitectónicos.

4.5. Sumario

Se han preparado electrodos transparentes compuestos por nanocolumnas inclinadas de TiO_2 mediante deposición física en fase vapor a ángulo rasante (GLAD). Gracias al exhaustivo control de la porosidad que proporciona esta técnica se pudieron preparar láminas de 500 nm de espesor con porosidad variable, probándose que la respuesta fotovoltaica óptima se obtiene para la configuración $\alpha = 70^{o}$. Este resultado se ha atribuido a la mayor capacidad de adsorción de colorante de esta muestra frente a las demás analizadas. Además, se ha comprobado la necesidad de que la capa de TiO_2 sea cristalina para conseguir rendimientos energéticos significativos.

Con esta geometría óptima se han depositado capas de distinto espesor, para lo cual se decidió rotar el ángulo acimutal del sustrato 180° tras cada 500 nm de TiO_2. Este procedimiento ha permitido estudiar la influencia del espesor de la capa de TiO_2 que actúa como electrodo sobre el rendimiento energético del sistema. Se observa que la eficiencia energética aumenta conforme lo hace el espesor hasta alcanzar las 3 μm (η = 2.78%). Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que la técnica GLAD es una alternativa viable frente a los métodos húmedos de fabricación más tradicionales de sistemas nanoestructurados utilizados para la preparación de electrodos para su uso en DSCs.

Se ha demostrado también que la morfología en zig-zag aporta una serie de ventajas respecto a la de nanocolumnas inclinadas estándar. Entre estas ventajas cabe citar una mayor estabilidad mecánica y una mayor transparencia. Aunque estas ventajas no se traducen en incrementos del rendimiento fotovoltaico de la celda resultante, sin embargo sí son de interés a la hora de plantear el uso de estos capas para la preparación de DSCs pensadas para aplicaciones arquitectónicas y similares.

Por último ha quedado demostrado que en los electrodos alineados 1D, como es el caso de las nanocolumnas preparadas por GLAD, los tiempos de vida de los electrones inyectados son mucho más elevados que en las nanopartículas de referencia. Se ha probado además que la morfología en zig-zag que hemos empleado no va en detrimento de la eficacia recolectora de carga de estas estructuras.

Todas estas características apoyan el uso de electrodos nanoestructurados preparados por GLAD para su incorporación en DSCs, quedando abierto el estudio de optimización de estos dispositivos.

Referencias

1. B. Oregan and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 Films*, Nature, 1991, **353**, 737.
2. J. Nissfolk, K. Fredin, A. Hagfeldt and G. Boschloo, *Recombination and transport processes in dye-sensitized solar cells investigated under working conditions*, Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**, 17715.
3. T.Y.Y. Fung and H. Yang, *Study on thermal performance of semi-transparent building-integrated photovoltaic glazings*, Energy and Buildings, 2008, **40**, 341.
4. K. Miettunen, J. Halme and P. Lund, *Metallic and plastic dye solar cells*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 2013, **2**, 104.
5. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Dye-Sensitized Solar Cells*, Chemical Reviews, 2010, **110**, 6595.
6. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E.D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (Version 38)*, Progress in Photovoltaics, 2011, **19**, 565.
7. D. Cahen, G. Hodes, M. Gratzel, J.F. Guillemoles and I. Riess, *Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry B, 2000, **104**, 2053.
8. M. Gratzel, *Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2004, **164**, 3.
9. S.A. Haque, E. Palomares, B.M. Cho, A.N.M. Green, N. Hirata, D.R. Klug and J.R. Durrant, *Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy*, Journal of the American Chemical Society, 2005, **127**, 3456.
10. L.M. Peter, *Characterization and modeling of dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**, 6601.
11. J.R. Jennings, Y. Liu and Q. Wang, *Efficiency Limitations in Dye-Sensitized Solar Cells Caused by Inefficient Sensitizer Regeneration*, Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**, 15109.
12. A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin and M. Graetzel, *Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency*, Science, 2011, **334**, 629.
13. Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S.M. Zakeeruddin and M. Graetzel, *High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts*, Nature Materials, 2008, **7**, 626.
14. Y. Cao, J. Zhang, Y. Bai, R. Li, S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel and P. Wang, *Dye-sensitized solar cells with solvent-free ionic liquid electrolytes*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**, 13775.
15. F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. Wang, S.M. Zakeeruddin and M. Graetzel, *Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor*, Journal of the American Chemical Society, 2009, **131**, 558.
16. H.K. Dunn and L.M. Peter, *How Efficient Is Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells? Comparison of Different Dynamic Methods for the Determination of the Electron Diffusion Length*, Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**, 4726.
17. E. Ghadiri, N. Taghavinia, S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel and J.-E. Moser, *Enhanced Electron Collection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanostructured TiO2 Hollow Fibers*, Nano Letters, 2010, **10**, 1632.
18. A. Mihi, M.E. Calvo, J.A. Anta and H. Miguez, *Spectral response of opal-based dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**, 13.
19. M.D. Brown, T. Suteewong, R.S.S. Kumar, V. D´Innocenzo, A. Petrozza, M.M. Lee, U. Wiesner and H.J. Snaith, *Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core-Shell Metal-Insulator Nanoparticles*, Nano Letters, 2011, **11**, 438.
20. D. Colonna, S. Colodrero, H. Lindstrom, A. Di Carlo and H. Miguez, *Introducing structural colour in DSCs by using photonic crystals: interplay between conversion efficiency and optical properties*, Energy & Environmental Science, 2012, **5**, 8238.

21. M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally and P.D. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*, Nature Materials, 2005, **4**, 455.
22. E. Galoppini, J. Rochford, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, A. Hagfeldt and G. Boschloo, *Fast electron transport in metal organic vapor deposition grown dye-sensitized ZnO nanorod solar cells*, Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**, 16159.
23. A.B.F. Martinson, J.E. McGarrah, M.O.K. Parpia and J.T. Hupp, *Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, **8**, 4655.
24. I. Gonzalez-Valls and M. Lira-Cantu, *Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review*, Energy & Environmental Science, 2009, **2**, 19.
25. B. Liu and E.S. Aydil, *Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO2 Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells*, Journal of the American Chemical Society, 2009, **131**, 3985.
26. E. Guillen, E. Azaceta, L.M. Peter, A. Zukal, R. Tena-Zaera and J.A. Anta, *ZnO solar cells with an indoline sensitizer: a comparison between nanoparticulate films and electrodeposited nanowire arrays*, Energy & Environmental Science, 2011, **4**, 3400.
27. J.-H. Yum, E. Baranoff, S. Wenger, M.K. Nazeeruddin and M. Graetzel, *Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells*, Energy & Environmental Science, 2011, **4**, 842.
28. X.-D. Gao, X.-M. Li and X.-Y. Gan, *Enhancing the Light Harvesting Capacity of the Photoanode Films in Dye-Sensitized Solar Cells*, Solar Cells - Research and Application Perspectives, 7, 2013, InTech.
29. G.K. Kiema, M.J. Colgan and M.J. Brett, *Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, **85**, 321.
30. Z. Xie, B.M. Henry, K.R. Kirov, H.E. Smith, A. Barkhouse, C.R.M. Grovenor, H.E. Assender, G.A.D. Briggs, G.R. Webster, P.L. Burn, M. Kano and Y. Tsukahara, *Study of the effect of changing the microstructure of titania layers on composite solar cell performance*, Thin Solid Films, 2006, **511**, 523.
31. H.-Y. Yang, M.-F. Lee, C.-H. Huang, Y.-S. Lo, Y.-J. Chen and M.-S. Wong, *Glancing angle deposited titania films for dye-sensitized solar cells*, Thin Solid Films, 2009, **518**, 1590.
32. M.-S. Wong, M.-F. Lee, C.-L. Chen and C.-H. Huang, *Vapor deposited sculptured nano-porous titania films by glancing angle deposition for efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells*, Thin Solid Films, 2010, **519**, 1717.
33. N.J. Gerein, M.D. Fleischauer and M.J. Brett, *Effect of TiO2 film porosity and thermal processing on TiO2–P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, **94**, 2343.
34. A. Moustaghfir, E. Tomasella, S. Ben Amor, M. Jacquet, J. Cellier and T. Sauvage, *Structural and optical studies of ZnO thin films deposited by rf magnetron sputtering: influence of annealing*, Surface & Coatings Technology, 2003, **174**, 193.
35. M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak and J. Nowotny, *Defect chemistry of titanium dioxide. application of defect engineering in processing of TiO2-based photocatalysts*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**, 5275.
36. X.J. Wang, L.S. Vlasenko, S.J. Pearton, W.M. Chen and I.A. Buyanova, *Oxygen and zinc vacancies in as-grown ZnO single crystals*, Journal of Physics D-Applied Physics, 2009, **42**,
37. D.C. Olson, S.E. Shaheen, R.T. Collins and D.S. Ginley, *The effect of atmosphere and ZnO morphology on the performance of hybrid poly(3-hexylthiophene)/ZnO nanofiber photovoltaic devices*, Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**, 16670.
38. X.Q. Wei, Z.G. Zhang, M. Liu, C.S. Chen, G. Sun, C.S. Xue, H.Z. Zhuang and B.Y. Man, *Annealing effect on the micro structure and photoluminescence of ZnO thin films*, Materials Chemistry and Physics, 2007, **101**, 285.
39. M. Suzuki and Y. Taga, *Numerical study of the effective surface area of obliquely deposited thin films*, Journal of Applied Physics, 2001, **90**, 5599.
40. S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori and S. Yanagida, *Dependence of TiO2 nanoparticle preparation methods and annealing temperature on the efficiency of dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry B, 2002, **106**, 10004.
41. P. Castillero, J.R. Sanchez-Valencia, M. Cano, J.M. Pedrosa, J. Roales, A. Barranco and A.R. Gonzalez-Elipe, *Active and optically transparent tetracationic porphyrin/TiO(2) composite thin films*, ACS Appl Mater Interfaces, 2010, **2**, 712.

42. J.R. Sanchez-Valencia, I. Blaszczyk-Lezak, J.P. Espinos, S. Hamad, A.R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, *Incorporation and thermal evolution of rhodamine 6G dye molecules adsorbed in porous columnar optical SiO2 thin films*, Langmuir, 2009, **25**, 9140.
43. A. Hinsch, H. Brandt, W. Veurman, S. Hemming, M. Nittel, U. Wuerfel, P. Putyra, C. Lang-Koetz, M. Stabe, S. Beucker and K. Fichter, *Dye solar modules for facade applications: Recent results from project ColorSol*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, **93**, 820.
44. J. Kawakita, *Trends of Research and Development of Dye Sensitized Solar Cells*, Science and Technology Trends, Quartely Review, Quartely Review, 2010, **35**, 70.
45. S. Yoon, S. Tak, J. Kim, Y. Jun, K. Kang and J. Park, *Application of transparent dye-sensitized solar cells to building integrated photovoltaic systems*, Building and Environment, 2011, **46**, 1899.
46. A. Borras, A. Barranco and A.R. Gonzalez-Elipe, *Design and control of porosity in oxide thin films grown by PECVD*, Journal of Materials Science, 2006, **41**, 5220.
47. F. Enrique Galvez, E. Kemppainen, H. Miguez and J. Halme, *Effect of Diffuse Light Scattering Designs on the Efficiency of Dye Solar Cells: An Integral Optical and Electrical Description*, Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**, 11426.
48. A. Usami, *Theoretical study of application of multiple scattering of light to a dye-sensitized nanocrystalline photoelectrochemical cell*, Chemical Physics Letters, 1997, **277**, 105.
49. L. Gonzalez-Garcia, J. Idigoras, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Barranco and J.A. Anta, *Charge collection properties of dye-sensitized solar cells based on 1-dimensional TiO2 porous nanostructures and ionic-liquid electrolytes*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2012, **241**, 58.
50. J. Bisquert, *Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, **5**, 5360.
51. J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, E.M. Barea and E. Palomares, *A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors*, Inorganica Chimica Acta, 2008, **361**, 684.
52. J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte and S. Gimenez, *Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements*, Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**, 17278.
53. J. Bisquert and I. Mora-Sero, *Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length*, Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, **1**, 450.

Capítulo 5.

Integración de cristales fotónicos 1D en DSCs

Una de las mayores limitaciones que presentan las celdas solares de colorante (DSCs) es el estrecho rango de longitudes de onda en el que la molécula sensibilizadora es fotoactiva. El interés suscitado por mejorar esta característica de las DSCs hace que se estén desarrollando numerosas líneas de investigación, las cuales proponen, por ejemplo, la síntesis de nuevos colorantes de amplio espectro y/o alto coeficiente de extinción [1, 2], la adsorción combinada de varias moléculas fotoactivas para la sensibilización del semiconductor [3-5], la preparación de celdas tándem [6, 7] o la inserción de estructuras fotónicas que modifiquen la respuesta óptica del sistema [8-12]. Todas estas estrategias se centran en aumentar la tasa de absorción de fotones incidentes (LHE, del inglés *Light Harvesting Efficiency*), uno de los parámetros determinantes en el rendimiento energético de una celda solar.

Dentro de esta última vía de trabajo pueden distinguirse a su vez varias vertientes, de las que pueden destacarse el empleo de láminas difusoras [8, 13, 14], la incorporación de nanopartículas metálicas [15-17] o la de estructuras periódicas [10-12, 18].

La primera aproximación que implica el empleo de arquitecturas que modifiquen la respuesta óptica del dispositivo con el fin de aumentar la absorción de luz y, por tanto, aumentar la fotocorriente, la formuló Usami en 1997 [8]. En ésta, el autor propuso la deposición de

una capa de partículas submicrométricas de TiO_2 de mayor tamaño sobre un electrodo delgado de NPs estándar de TiO_2. Mediante cálculos teóricos demostró que los fotones que pasan a través de la lámina absorbente sin alterar su trayectoria, y llegan a esta capa de partículas grandes, podrían ser retrodispersados de nuevo hacia el fotoánodo, aumentando así la probabilidad de ser absorbidos.

Una nueva aproximación llegó de la mano de Ferber y Luther, quienes propusieron preparar el electrodo de trabajo mezclando las pequeñas NPs estándar con otras de mayor tamaño, a fin de aumentar el camino óptico de la luz dentro del fotoánodo debido a su dispersión por las partículas grandes [9]. Sin embargo, esta arquitectura implica una pérdida significativa del área superficial disponible para el anclaje del colorante, por lo que el aumento de rendimiento que produce la dispersión de luz dentro de la capa absorbente se ve disminuido por la menor cantidad de moléculas fotoactivas que es capaz de adsorber [19].

Estudios posteriores, que compararon ambas aproximaciones, concluyeron en que la estrategia de colocar las partículas de mayor tamaño tras el electrodo de trabajo propicia un mejor rendimiento que posicionarlas dentro de éste [14, 19, 20]. Actualmente se han considerado otras propuestas como son la formación de huecos dentro del electrodo de trabajo [21], que actúan de centros dispersores de una forma parecida a las partículas de gran tamaño, con la consiguiente disminución de área superficial, o la implementación de agregados de pequeñas nanopartículas, con el propósito de minimizar las pérdidas de superficie específica sin renunciar al beneficio proveniente del efecto de dispersión de luz dentro del electrodo [22-24].

La complejidad del estudio teórico de estos dispositivos, sumada a la amplia variabilidad experimental que implica la preparación de una DSC, han dado lugar a numerosos trabajos en esta línea de investigación [13, 25-27]. Sin embargo, todos los diseños basados en el aumento del camino óptico de los fotones en el electrodo, empleando para ello elementos dispersores de luz, tienen como denominador común la pérdida de transparencia del dispositivo final, lo que restringe la aplicabilidad de estas celdas solares. Por tanto, el empleo de estas arquitecturas requiere siempre un compromiso entre el aumento de la eficiencia y la pérdida de transparencia. No obstante, la arquitectura que integra una lámina dispersora tras el electrodo se emplea de forma habitual y, de hecho, las DSCs que presentan mejor eficiencia emplean esta estrategia para conseguirlo [28-31].

La Figura 1 muestra las dos configuraciones principales descritas anteriormente, tanto en forma esquemática (a, b) como mediante imágenes de SEM (d, e), en las que se aprecia la lámina dispersora formada por partículas submicrométricas sobre el electrodo de NPs de TiO_2 estándar (d) y un electrodo que mezcla partículas de diferente tamaño en todo el espesor (e).

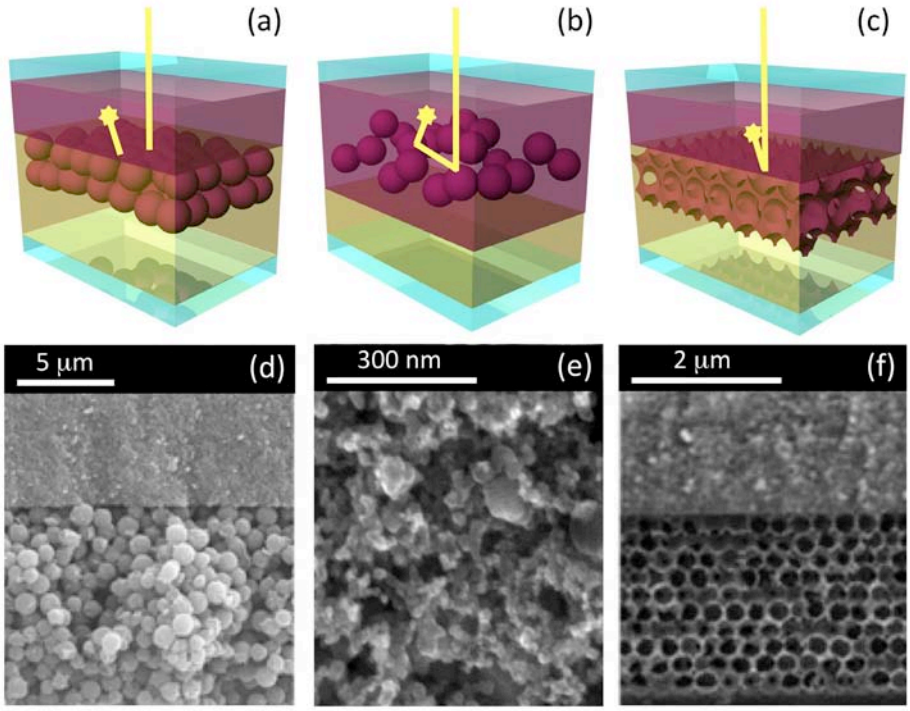


Figura 1. Esquemas (a-d) y micrografías de SEM (d-f) de distintas estructuras empleadas para aumentar el aprovechamiento de energía solar en DSCs que se valen de la difusión de luz tanto difusa (a, b, d y e) como coherente (c y f). Las imágenes de SEM se han tomado de las referencias [26], [27] y [32] respectivamente.

Otra aproximación que busca aumentar la recolección de luz incorporando estructuras que modifican las características ópticas del dispositivo para un mayor aprovechamiento de la radiación incidente, radica en el empleo de estructuras periódicas. El caso más destacable es el uso de cristales fotónicos [10, 11, 18], aunque también comienzan a surgir vías que emplean redes de difracción [12].

Como se discutió en el Capítulo 3, un cristal fotónico es un material que posee una periodicidad en el índice de refracción en una, dos o las tres direcciones del espacio [33-35]. Esto le confiere una peculiar respuesta óptica debido a que presentan rangos de longitudes de onda prohibidos, para las que la luz no puede propagarse por este material. Esto produce una zona de reflectancia total en dicho rango del espectro.

Los primero trabajos que emplearon estructuras ordenadas se remontan a 2003 con la propuesta de Nishimura y colaboradores de acoplar un ópalo inverso, un cristal fotónico tridimensional (3DPC), de TiO_2 a un electrodo de NPs estándar (ver esquema y micrografía Figura 1(c, f)). Con esta arquitectura consiguieron un aumento significativo (26%) de la

fotocorriente respecto a una celda de referencia. Sin embargo, la explicación de este fenómeno no se aclaró hasta 2005 cuando, en un estudio teórico, Mihi y Míguez demostraron que al combinar un cristal fotónico de alta reflectividad con una lámina absorbente se produce un efecto de localización de la luz en ésta última en forma de modos resonantes, aumentando así la probabilidad de los fotones de ser absorbidos (mayor LHE) y dando lugar a una mejora del rendimiento fotovoltaico [18]. De este modo, los fotones cuya energía esté fuera del rango de actuación del cristal fotónico, no se verán afectados, por lo que la transparencia de la celda no se ve comprometida.

Aunque estas predicciones teóricas se han confirmado experimentalmente [36], esta arquitectura implica una serie de inconvenientes difíciles de soslayar. Por un lado, para obtener cristales fotónicos de alta reflectancia, es necesario emplear ópalos inversos de gran espesor, lo que afecta negativamente al transporte de cargas y aumenta la recombinación. Además, el pico de Bragg que presentan estos materiales es muy estrecho, habiéndose propuesto alternativas como apilar varios cristales con diferente parámetro de red, para conseguir un aumento en la absorción de luz en un rango espectral más amplio [36, 37]. Sin embargo, el aumento de espesor que deriva de combinar varios cristales fotónicos va en perjuicio del rendimiento global del dispositivo.

Por todo esto, el empleo de estructuras fotónicas que presenten picos de reflexión más intensos y anchos que los obtenidos con cristales tridimensionales permitiría la localización de la luz de forma más eficiente y en un mayor rango de longitudes de onda. En ésta línea se enmarca el trabajo de Colodrero y colaboradores, quienes propusieron la integración de cristales fotónicos unidimensionales (1DPC) porosos en este tipo de celdas solares [11, 38]. Esta estrategia afrontaba el reto de tener que preparar este tipo de materiales de forma que se acoplaran a un electrodo de NPs estándar de TiO_2 y que tuvieran una porosidad que permitiera la difusión del electrolito entre el fotoánodo y el contraelectrodo. Para cumplir estas condiciones, estos autores desarrollaron un método de preparación que consistió en depositar capas alternas de NPs de TiO_2 y SiO_2 mediante *Spin Coating* [39]. De esta manera se consigue un alto contraste de índices de refracción, lo que da lugar a picos de Bragg intensos y anchos y una demostrada porosidad interconectada que permite el transporte de cargas.

La Figura 2 muestra una imagen SEM de un electrodo de TiO_2 al que se le ha acoplado un cristal fotónico unidimensional (a), acompañada de un modelo que ilustra el modo de reflexión de la luz (b). Además presenta una micrografía a gran magnificación de la multicapa correspondiente donde se distinguen con detalle las capas de NPs de TiO_2 (rosa) y SiO_2 (amarillo) (c). Se comprueba que el espesor del cristal fotónico es pequeño (0.7 μm) en comparación con la lámina de NPs que conforma el electrodo (7 μm). Con el empleo de esta arquitectura se consiguió un aumento de la fotocorriente equiparable al que produce el acoplamiento de una lámina difusora de 7.5 μm (Figura 2(d)) sin comprometer la transparencia del dispositivo [11].

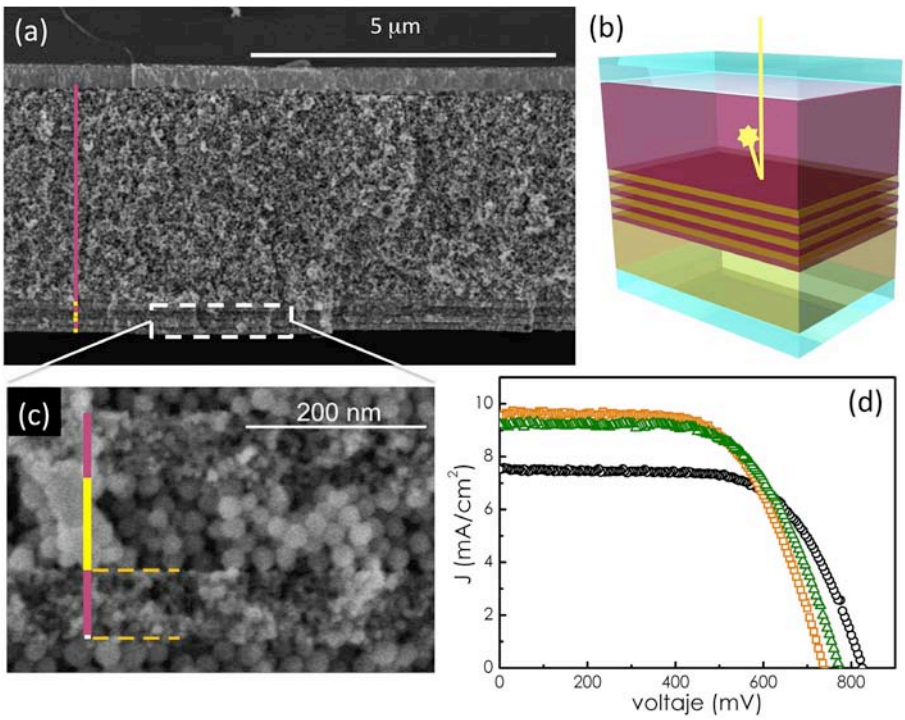


Figura 2. Micrografía de SEM de un electrodo de TiO_2 de 5 μm de espesor sobre el que se ha crecido una estructura periódica de capas alternas de TiO_2 y SiO_2 (a), junto con un modelo de la estructura (b). (c) Detalle de la multicapa donde se distingue el TiO_2 (rosa) y el SiO_2 (amarillo). (d) Curvas I-V correspondientes a DSCs preparadas con un electrodo de 7 μm (círculos negros) y el mismo electrodo al que se le ha acoplado una lámina difusora de 7.5 μm (cuadrados naranjas) y un 1DPC de 0.7 μm (triángulos verdes). Las imágenes de SEM se han extraído de la ref. [40], mientras que las curvas I-V han sido adaptadas de la ref. [11].

Esta estrategia ha debido optimizarse para obtener un mayor control de la porosidad y poder así soslayar posibles problemas de difusión de carga derivados de la presencia de la multicapa que conforma la estructura óptica [40]. Tras esta mejora se ha aplicado con éxito sobre electrodos de distinto espesor [40]. Además, se ha demostrado que la utilización de 1DPCs con distinto parámetro de red proporciona una vía para la modificación del color del dispositivo final sin alterar los elementos fundamentales que conforman la celda solar [41].

En general, el aprovechamiento de luz difusa en DSCs que emplean electrodos nanoestructurados se ha reportado con anterioridad [42-44]. Sin embargo, el empleo de estructuras alineadas para la fabricación de fotoánodos complica el crecimiento de estructuras periódicas sobre éstos. Por este motivo Mihi, Zhang y Braun han propuesto un método para la implementación de ópalos inversos sobre cualquier tipo de electrodos, por ejemplo nanohilos de ZnO [32]. En este trabajo presentan un método de fabricación en varios pasos que implica preparación y posterior transferencia del cristal fotónico.

El estudio presentado en el Capítulo 4 confirma que este tipo de estructuras alineadas presenta una menor superficie específica que los electrodos que emplean nanopartículas. Es por ello que se necesitarían espesores mucho mayores para obtener un buen aprovechamiento de la radiación incidente, lo que podría afectar a su buen rendimiento de colección de electrones inyectados. Por este motivo, el desarrollo de una estructura fotónica que aumente la LHE se perfila como una buena estrategia para obtener rendimientos mayores en DSCs que emplean este tipo de electrodos.

En el presente capítulo, se propone el crecimiento continuado del electrodo de TiO_2 y un cristal fotónico unidimensional poroso (alternando SiO_2 y TiO_2) ambas preparadas por GLAD. Como se ha demostrado en el Capítulo 3, los 1DPCs preparados con esta técnica presentan muy buena conectividad de poros, por lo que en principio la difusión del electrolito no debe afectarse por la presencia de la estructura óptica sobre el fotoánodo. Además, la ventaja de poder fabricar la estructura completa mediante el mismo método de deposición hace que esta configuración sea una oferta atractiva para su escalado a nivel industrial.

5.1. Fabricación de las DSCs

5.1.1. Preparación de electrodos nanocolumnares

La preparación de las capas de TiO_2 columnares empleadas como fotoánodos se llevó a cabo en el evaporador por bombardeo electrónico descrito en el Capítulo 2, empleando TiO como material precursor. Como sustratos se emplearon piezas de vidrio recubiertas con una capa de ITO (pgo-CEC050S) y obleas de silicio pulidas en el plano (100) para la caracterización por SEM. Las deposiciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y bajo una presión constante de O_2 ($P_{trabajo} \cong 10^{-4}$ torr). El crecimiento durante la deposición se controló por medio de una microbalanza de cristal de cuarzo calibrada previamente; la velocidad de deposición estuvo comprendida entre 0.5 y 1.5 Å/s. El espesor nominal en balanza para todos los electrodos fue de 3 μm y se prepararon con un ángulo de deposición fijo $\alpha = 70^{o}$, mientras que la orientación acimutal del sustrato se ajustó cada 500 nm para obtener una morfología en zig-zag.

Las capas alternas SiO_2-TiO_2 que componen el cristal fotónico unidimensional se depositaron sobre el electrodo de 3 μm bajo las mismas condiciones de preparación, girando el sustrato 180º alrededor del eje acimutal tras la deposición de cada material. El espesor (d) del periodo que comprende una bicapa SiO_2-TiO_2 es 190 nm aprox.

Los depósitos preparados, se sometieron a un tratamiento térmico en un horno tubular en atmósfera controlada para su cristalización en la fase anatasa (400 ºC/4 h/O_2, ver Capítulo 2).

5.1.2. Preparación y ensamblado de las DSCs

El estudio del efecto del cristal fotónico sobre el rendimiento de las DSCs se llevó a cabo empleando capas columnares de TiO_2 de 3 μm de espesor, medido en balanza, como electrodos de referencia. Los experimentos con celdas con estructuras fotónicas integradas se realizaron con cristales de 8, 10 y 12 capas SiO_2-TiO_2 alternas, o lo que es lo mismo, 4, 5 y 6 periodos.

Para su ensamblado en forma de celda, estas estructuras se sumergieron en una disolución 0.5 mM de$(Bu_4N)_2Ru(debpyH)_2(NCS)$, conocido como colorante N719 (Solaronix), en etanol, durante toda la noche. Como contraelectrodo se usaron vidrios conductores (recubiertos con FTO), a los cuales se les depositó una capa de pasta de platino coloidal (Platisol-T, Solaronix). El electrolito empleado para cerrar el circuito fue una mezcla: 100mM de I_2 (Aldrich, 99.999%), 100mM de LiI (Aldrich, 99.9%), 600mM $[(C_4H_9)_4N]I$ (Aldrich, 98%) y 500mM 4-tert-butilpiridina (Aldrich, 99%); el disolvente usado en este caso fue 3-metoxipropionitrilo. El dispositivo final se selló con un termoplástico (Surlyn-30, Dyesol).

5.2. Microestructura

Tal y como se ha discutido anteriormente, el objetivo de este capítulo es combinar electrodos de TiO_2 con cristales fotónicos unidimensionales, ambos sistemas preparados mediante GLAD, así como analizar cómo afecta esta arquitectura al rendimiento de una DSC.

La Figura 3 presenta una micrografía SEM donde se muestra la microestructura que se obtiene tras el apilamiento de 12 capas alternas de SiO_2 y TiO_2 sobre un electrodo de 3 μm de TiO_2 (a). Se comprueba que la estructura fotónica parece continuar el crecimiento de la capa anterior, algo que ya se había visto en el estudio de estos materiales por separado. Este resultado es importante dado que la presencia de una porosidad interconectada, y poco tortuosa, desde la intercara sustrato-electrodo hasta la intercara depósito-aire favorece la difusión del electrolito durante el funcionamiento de la celda solar.

Un detalle de la multicapa se recoge en la Figura 3(b), donde se aprecia que los espesores de SiO_2 y TiO_2 empleados son 90 y 100 nm respectivamente ($d_{periodo}$ = 190 nm). El alto contraste entre las capas de un material y otro, que se obtiene en la imagen de electrones retrodispersados (Fig. 1(b), izquierda), nos permite determinar con bastante exactitud el espesor de las capas individuales, el cual fue constante para todos los casos que se presentan en este estudio.

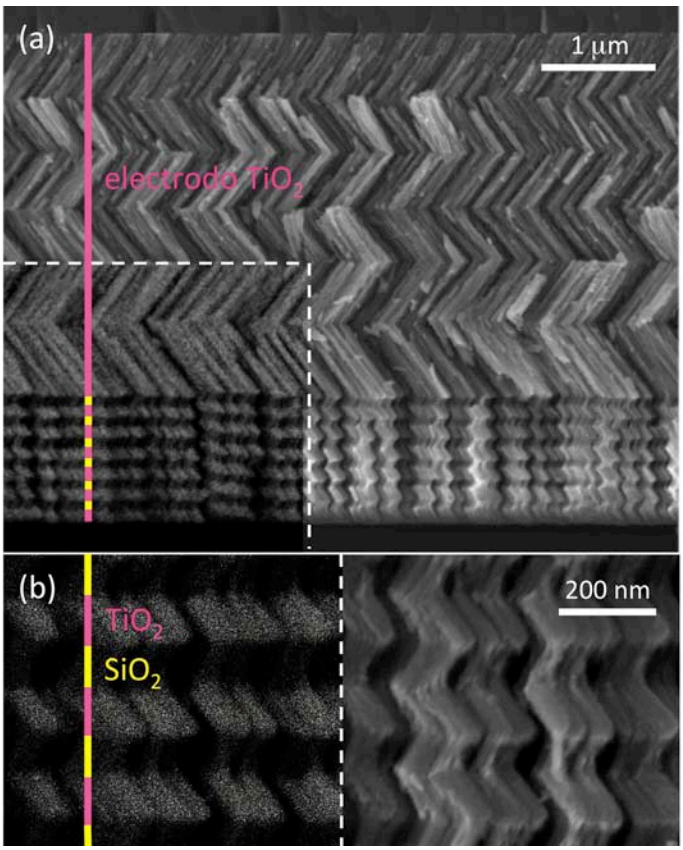


Figura 3. (a) Micrografía de SEM detectando electrones secundarios de una capa de TiO_2 de 3 μm de espesor con estructura zig-zag constituida por 6 segmentos de 500 nm sobre la que se ha crecido una estructura periódica que comprende 12 capas alternas de SiO_2 y TiO_2; el recuadro resaltado en la imagen se adquirió en la misma zona detectando electrones retrodispersados. (b) Detalle de la zona correspondiente a la multicapa detectando electrones retrodispersados (izquierda) y secundarios (derecha).

El espesor de cada capa individual, se escogió tomando en consideración simulaciones previas de la respuesta óptica de la multicapa, empleando para ello el mismo programa que en el Capítulo 3. Con estas simulaciones se determinó el espesor óptimo a fin de que el solapamiento entre el pico de reflexión y la banda de absorción del colorante N719 sea lo más efectivo posible. La condición de maximizar ese solapamiento se basa en cálculos teóricos que demuestran que, para electrodos delgados (3 μm) que adsorben poca cantidad de colorante, el efecto de la estructura fotónica en ese rango de longitudes de onda proporciona un aumento de la fotocorriente y, en consecuencia, un mejor rendimiento energético [45]. Esto se debe a que, bajo las condiciones de trabajo del dispositivo, las moléculas de colorante adsorbidas no son capaces de absorber todos los fotones incidentes, por lo que el empleo de una estructura óptica que refleje dichos fotones y confine la luz en la capa absorbente, debe

contribuir al aumento de la tasa de fotones absorbidos. Por el contrario, cuando el espesor de la capa absorbente es grueso, el modelo predice que se obtienen mejores resultados cuando se diseña la estructura fotónica con diferente parámetro de red, a fin de aumentar la absorción de fotones en otra región del espectro. En esas condiciones, los espesores correspondientes al rango de energías de máxima absorción del colorante serán absorbidos eficazmente y, por tanto, contribuirán disminuir el número de fotones reflejados.

5.3. Caracterización óptica y fotovoltaica

Atendiendo a lo que se describió en el Capítulo 3, una modulación periódica del índice de refracción según el eje normal a la superficie del sustrato provoca la aparición de un intervalo de energías prohibidas para las cuales la luz no puede propagarse por dicho material. Esta limitación confiere al material un color de reflexión (color estructural) definido por el rango de longitudes de onda reflejadas. Se comprobó así que apilando por GLAD capas alternas de TiO_2-SiO_2 de porosidad y espesor controlados sobre una lámina de TiO_2 de 3 μm de espesor, se obtiene un pico de reflectancia bien definido también denominado pico de Bragg.

Con el propósito de analizar el comportamiento óptico del sistema preparado, se llevaron a cabo medidas de reflectancia especular de las muestras que incorporan la estructura fotónica. Estas medidas se realizaron mediante iluminación a incidencia normal desde la intercara aire-multicapa, tras el tratamiento térmico mencionado anteriormente. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 4(a), mostrando el máximo de reflexión característico de estos materiales modulado por la presencia de la capa de 3 μm de TiO_2 que compone el electrodo. Puede apreciarse que al aumentar el número de capas que conforman el cristal fotónico, de 8 a 10 (1 periodo), aumenta visiblemente la intensidad del pico de reflectancia. Sin embargo, esta diferencia no es tan acusada cuando se compara la respuesta óptica correspondiente a la estructura formada por 10 capas con la de 12. Esto no es de extrañar ya que el aumento de la intensidad de reflexión no es lineal con el incremento del número de capas (periodos) que conforman el cristal fotónico [46].

Paralelamente se prepararon celdas solares de colorante (DSCs) con las estructuras descritas y se evaluó su rendimiento fotovoltaico por medio de medidas de las curvas características I-V. Los resultados obtenidos para cada uno de estos dispositivos fabricados se presentan en la Figura 4(b). Los parámetros más relevantes obtenidos del análisis de estas medidas se recogen en la Tabla 1.

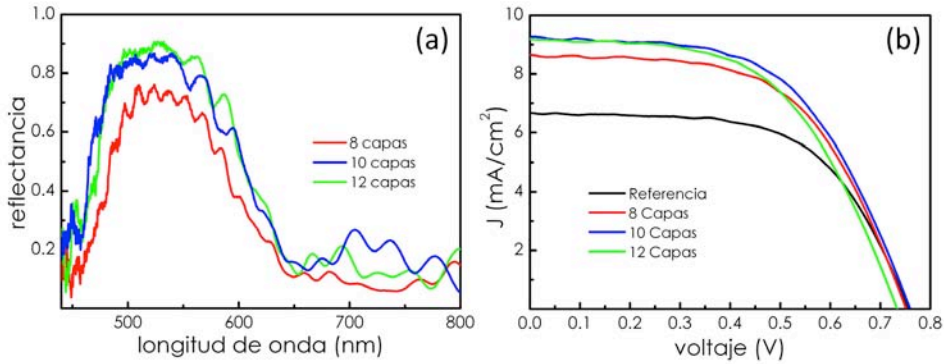


Figura 4. (a) Espectros de reflectancia normal medidos para las muestras que incorporan las estructuras periódicas de SiO_2-TiO_2 de 8, 10 y 12 capas. (b) Curvas I-V obtenidas para un electrodo de 3 μm preparado por GLAD con estructura zig-zag empleado como referencia y electrodos equivalentes que integran estructuras fotónicas.

Tabla 1. Parámetros extraídos del análisis de las curvas I-V presentadas en la Figura 5.

Muestra	J_{sc} (mA/cm^2)	Voc (V)	FF (%)	η(%)
Referencia	6.66	0.756	60.4	3.0
8 Capas	8.63	0.752	57.3	3.7
10 Capas	9.24	0.759	56.0	3.9
12 Capas	9.18	0.733	54.9	3.7

La figura y la tabla anteriores muestran un aumento muy marcado de la densidad de corriente (J_{sc}) para la celda solar que integra el cristal fotónico de 8 capas. Este aumento es incluso superior para el caso de la estructura de 10 capas, llegando a ser un 39% mayor que el valor obtenido para la referencia empleada (ver Tabla 1). Este resultado concuerda con los valores de ΔJ_{sc} predichos según el modelo teórico de Lozano *et al.* en la ref. [45]. Por el contrario, no se observa mejora cuando el cristal fotónico tiene 12 capas en comparación con la anterior. Estos datos pueden justificarse por el hecho comentado anteriormente de que la reflectancia del sistema sufre un aumento al pasar de 8 a 10 capas, mientras que permanece prácticamente igual cuando examinamos el cristal fotónico de 12 capas. Si atendemos a la eficiencia (η), la DSC de referencia presenta un valor del 3%, semejante al reportado para estas estructuras en el Capítulo 4. El mejor resultado se consigue para el dispositivo que integra el cristal fotónico de 10 capas, con un η = 3.9%, aproximadamente un 30% de aumento de eficiencia.

Con el propósito de comprender el efecto que tiene la estructura fotónica sobre las propiedades ópticas del dispositivo final y de cómo afecta a su rendimiento fotovoltaico se ha escogido la DSC que integra la estructura fotónica de 10 capas.

Se han adquirido los espectros de reflectancia en incidencia normal iluminando desde el contraelectrodo (CE) así como desde el fotoelectrodo (PE), configuración de trabajo del dispositivo. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4 (líneas azul claro y azul oscuro respectivamente).

Comparando el espectro de reflectancia que muestra la DSC al ser iluminada desde el CE con la mostrada en la Figura 3(a) para la misma celda, se observa un desplazamiento del pico de reflexión hacia mayor longitud de onda, así como una disminución en la intensidad (línea azul claro). Este comportamiento se explica porque al impregnar el depósito con la disolución del electrolito los poros de la estructura fotónica pasan de estar llenos de aire a estar llenos de dicha disolución, cuyo índice de refracción n_{elec} es 1.433 [47, 48]. Como ya se discutió en el Capítulo 3, el índice de refracción efectivo de una capa compleja puede calcularse mediante la aproximación del medio efectivo empleando el modelo de Bruggeman que tiene en cuenta las contribuciones de los componentes por separado, en este caso el propio material de las nanocolumnas y el líquido. Según los cálculos correspondientes, las capas porosas que constituyen el 1DPC aumentan su índice de refracción efectivo por efecto del llenado con la disolución del electrolito y, por tanto, la banda de energías prohibidas sufre un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda. Además, al disminuir el contraste entre los índices de refracción de las capas constituyentes, la reflectancia para el mismo número de periodos disminuye. A estos efectos, para esta configuración de medida, hay que sumar el hecho de que en el dispositivo final la luz debe atravesar el vidrio y el electrolito para llegar al cristal fotónico (ver esquema Figura 4(b)).

El espectro resultante de medir el dispositivo desde el PE se representa en la gráfica con línea azul oscuro. Se comprueba que, para las longitudes de onda donde la absorción del colorante (línea gris punteada) es más grande, la reflexión de la estructura fotónica disminuye de manera considerable.

Además, la Figura 4(a) presenta, de izquierda a derecha, fotografías de la celda de referencia y de la celda que integra el 1DPC de 10 capas registrando el color en transmisión y en reflexión para ésta última, con lo que se pretende destacar la transparencia del dispositivo resultante. Como se discutió en el Capítulo 4, el electrodo preparado por GLAD puede diseñarse para minimizar los efectos de dispersión que, si bien son beneficiosos para el rendimiento del dispositivo, son una baza en contra para la integración de éstos como elementos arquitectónicos. Por ello se ha escogido la estrategia de incorporar una estructura fotónica en la DSC que no comprometa demasiado su transparencia.

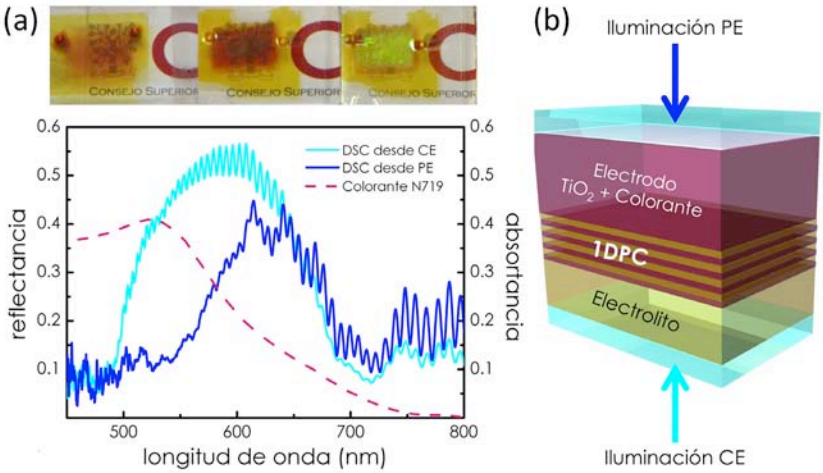


Figura 5. (a) Arriba, de izquierda a derecha, fotografías de la celda de referencia y de la celda que integra el 1DPC de 10 capas registrando el color en transmisión y en reflexión para ésta última. Abajo, espectros de reflectancia normal de la DSC que integra la estructura que comprende el 1DPC de 10 capas una vez ensamblada, incidiendo desde el contraelectrodo (línea azul claro) y desde el fotoelectrodo (línea azul oscuro). Se ha añadido el espectro de absorbancia del colorante N719 para su comparación (línea gris discontinua). (b) A la derecha se adjunta un esquema de la configuración de medida de la DSC.

Con el propósito de evaluar la respuesta fotovoltaica espectral del dispositivo que presenta el mejor rendimiento (1DPC de 10 capas) y compararlo con el de la referencia empleada, se han realizado medidas de la eficiencia de conversión en corriente de los fotones incidentes (IPCE por sus siglas en inglés). Las curvas obtenidas se presentan en la Figura 6.

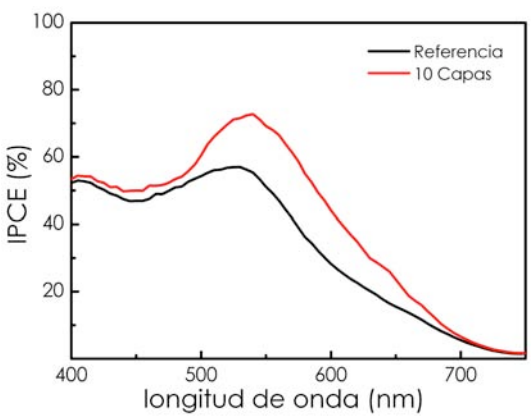


Figura 6. IPCE para el rango de longitudes de onda 400-750 nm correspondientes a la referencia (línea negra) y al dispositivo que integra el cristal fotónico de 10 capas (línea roja).

A la vista de la respuesta fotoeléctrica espectral obtenida para cada uno de los dos sistemas estudiados, se comprueba que se produce un aumento en la generación de electrones

para las energías comprendidas en el rango de longitudes de onda 490-690 nm como consecuencia de la integración del cristal fotónico sobre el fotoelectrodo de la DSC. Este intervalo de energías coincide con el rango de longitudes de onda que abarca el pico de reflexión en el espectro de reflectancia especular de la DSC medido desde el contraelectrodo (cf. Figura 4).

Con el propósito de ahondar en la fenomenología de este resultado se ha calculado el incremento de la corriente para cada longitud de onda dividiendo la curva de la celda problema (línea roja) entre la curva correspondiente a la referencia (línea negra). Se obtiene así la gráfica del factor de aumento (γ) frente a longitud de onda, la cual se presenta en la Figura 7 (arriba, línea roja). Además, para su comparación, en la gráfica se incluye la respuesta óptica, de la celda solar ensamblada, recogida desde el fotoelectrodo (arriba, línea azul oscuro).

Se observa una coincidencia entre el aumento de la fotocorriente y el rango de longitudes de onda correspondientes al pico de Bragg. Es destacable el hecho de que la forma de la curva de reflectancia se ve alterada debido a la absorción del fotoánodo, por lo que en la zona de solapamiento entre el máximo de absorbancia del colorante y el rango de energías prohibidas se produce un descenso significativo en la señal de reflectancia.

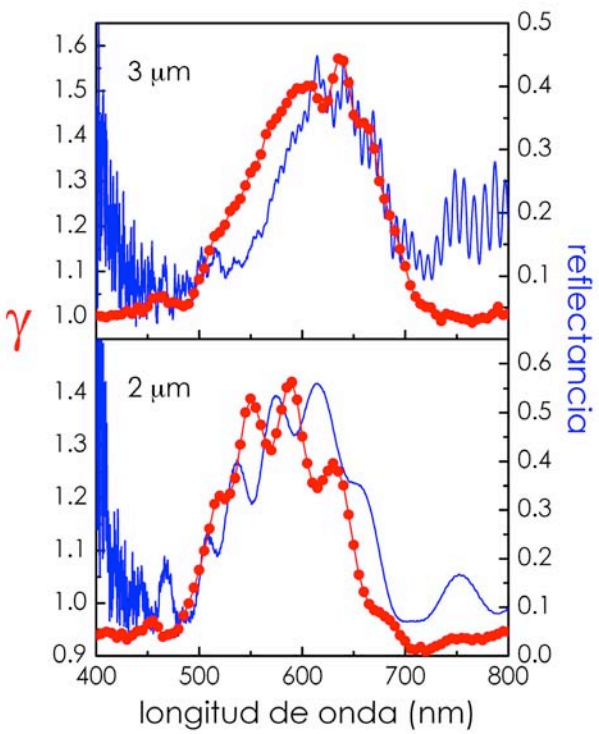


Figura 7. (Arriba) Comparación del incremento en IPCE para cada longitud de onda obtenido para la DSC preparada con un cristal fotónico de 10 capas frente a la reflectancia medida desde el fotoelectrodo. (Abajo) Comparación equivalente empleando un electrodo de TiO_2 de 2 μm de espesor en lugar de 3 μm.

Como se detalló previamente, numerosos estudios teóricos y experimentales demuestran que al acoplar un cristal fotónico unidimensional a una lámina absorbente se produce un efecto de localización de la luz en dicha lámina, aumentando el tiempo de interacción radiación-materia y con ello la probabilidad de absorción del fotón que resulta en un aumento en la recolección de luz. Esta localización se produce para algunas longitudes de onda determinadas que dependen fundamentalmente del espesor de la lámina absorbente, y se denominan modos resonantes. Sin embargo, el aumento de la fotocorriente que se produce por el acoplamiento de un cristal fotónico unidimensional al fotoelectrodo de una DSC no sólo es consecuencia de dichos modos resonantes. Para fotones cuya energía está dentro del rango de energías prohibidas pero no poseen un valor coincidente con los modos resonantes, el 1DPC actúa a modo de espejo, reflejando estos fotones hacia el fotoánodo y por tanto aumentando la probabilidad de que éstos sean absorbidos por el colorante anclado en la capa de TiO_2 que actúa de electrodo de trabajo.

Un reflejo de la sinergia de ambos efectos se muestra en la Figura 7 (abajo), en la que se recoge una comparación análoga a la del caso anterior pero empleando una capa de 2 μm de espesor de TiO_2 como fotoánodo. En este caso, al disminuir el espesor de la lámina absorbente es posible observar los modos resonantes que se generan al acoplar un 1DPC de 10 capas al fotoánodo.

Los mínimos relativos que aparecen en la modulación del pico de reflectancia (línea azul oscura) indican la presencia de modos resonantes a esas longitudes de onda. Cabe destacar que cuando se analiza el incremento espectral en la fotocorriente, los máximos relativos se encuentran en una posición equivalente a dichos modos resonantes. Esto se debe a la localización de la luz dentro de la lámina absorbente. Además, todos los fotones cuya energía se encuentra en el rango de energías prohibidas descrito por la estructura fotónica, sufren un aumento en la probabilidad de ser absorbidos por el colorante al ser reflejados de nuevo hacia la capa absorbente (efecto de espejo), de lo que deriva el aumento en fotocorriente en la zona del pico de Bragg, tal y como se muestra en las gráficas de la Figura 7.

Tras el análisis de los resultados, se confirma que emplear un cristal fotónico unidimensional acoplado a un electrodo nanoestructurado de TiO_2 para la fabricación de DSCs produce un gran incremento en el rendimiento del dispositivo final sin, en principio, alterar las propiedades de recolección de carga inherentes a estructuras alineadas expuestas en el Capítulo 4. Además, el control que proporciona la técnica GLAD para la fabricación de estructuras porosas produce una gran calidad en los recubrimientos que se obtienen por este método. Por último, la capacidad de fabricar por completo la arquitectura que se emplea como electrodo de trabajo con una técnica escalable y sin necesidad pasos intermedios hace que resulte atractiva desde el punto de vista de la fabricación en masa.

5.4. Sumario

Se ha construido con éxito una arquitectura que integra un cristal fotónico unidimensional compuesto por capas alternas SiO_2-TiO_2 sobre una lámina de TiO_2 con morfología zig-zag de 3 μm de espesor, empleando para ello únicamente la técnica GLAD. Además se ha comprobado que la respuesta óptica del sistema está de acuerdo con lo esperado para este tipo de materiales.

Empleando esta arquitectura se han fabricado celdas solares de colorante y se ha observado que el empleo de un cristal fotónico unidimensional incrementa notablemente el valor de fotocorriente generado por la DSC para el fotoelectrodo estudiado. Asimismo, a la vista de las curvas I-V medidas, se ha concluido a que el valor máximo de fotocorriente en las condiciones de estudio se obtiene para la DSC que acopla un 1DPC de 10 capas (5 periodos).

Además, se ha analizado mediante medidas de IPCE la relación entre la integración de la estructura fotónica en la celda y el aumento de fotocorriente observado en las curvas I-V, obteniéndose la curva del factor de aumento (γ) que claramente encaja con el pico de reflexión característico del cristal fotónico integrado.

Por último, empleando un electrodo problema más fino (2 μm), se ha puesto de manifiesto la sinergia existente entre la aparición de modos resonantes para longitudes de onda específicas, dentro del rango de energías prohibidas definido por la estructura multicapa, y el comportamiento del cristal fotónico a modo de espejo para todos los fotones comprendidos en dicha región. Ambos efectos confluyen en un aumento en la generación de corriente por fotones absorbidos.

Referencias

1. M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi and M. Gratzel, *Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO2-based solar cells*, Journal of the American Chemical Society, 2001, **123**, 1613.
2. J.-H. Yum, E. Baranoff, S. Wenger, M.K. Nazeeruddin and M. Graetzel, *Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells*, Energy & Environmental Science, 2011, **4**, 842.
3. W. Zhao, Y.J. Hou, X.S. Wang, B.W. Zhang, Y. Cao, R. Yang, W.B. Wang and X.R. Xiao, *Study on squarylium cyanine dyes for photoelectric conversion*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, **58**, 173.
4. A. Ehret, L. Stuhl and M.T. Spitler, *Spectral sensitization of TiO2 nanocrystalline electrodes with aggregated cyanine dyes*, Journal of Physical Chemistry B, 2001, **105**, 9960.
5. R.Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki and K. Noda, *High-performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system*, Applied Physics Letters, 2009, **94**,
6. S.K. Balasingam, M. Lee, M.G. Kang and Y. Jun, *Improvement of dye-sensitized solar cells toward the broader light harvesting of the solar spectrum*, Chem Commun (Camb), 2013, **49**, 1471.
7. K. Lee, S.W. Park, M.J. Ko, K. Kim and N.-G. Park, *Selective positioning of organic dyes in a mesoporous inorganic oxide film*, Nature Materials, 2009, **8**, 665.
8. A. Usami, *Theoretical study of application of multiple scattering of light to a dye-sensitized nanocrystalline photoelectrochemical cell*, Chemical Physics Letters, 1997, **277**, 105.
9. J. Ferber and J. Luther, *Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, **54**, 265.
10. S. Nishimura, N. Abrams, B.A. Lewis, L.I. Halaoui, T.E. Mallouk, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat and A.J. Frank, *Standing wave enhancement of red absorbance and photocurrent in dye-sensitized titanium dioxide photoelectrodes coupled to photonic crystals*, Journal of the American Chemical Society, 2003, **125**, 6306.
11. S. Colodrero, A. Mihi, L. Haggman, M. Ocana, G. Boschloo, A. Hagfeldt and H. Miguez, *Porous One-Dimensional Photonic Crystals Improve the Power-Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells*, Advanced Materials, 2009, **21**, 764.
12. J. Kim, J.K. Koh, B. Kim, J.H. Kim and E. Kim, *Nanopatterning of mesoporous inorganic oxide films for efficient light harvesting of dye-sensitized solar cells*, Angew Chem Int Ed Engl, 2012, **51**, 6864.
13. Q. Zhang, D. Myers, J. Lan, S.A. Jenekhe and G. Cao, *Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells*, Phys Chem Chem Phys, 2012, **14**, 14982.
14. F.E. Gálvez, E. Kemppainen, H. Míguez and J. Halme, *Effect of Diffuse Light Scattering Designs on the Efficiency of Dye Solar Cells: An Integral Optical and Electrical Description*, The Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**, 11426.
15. P.V. Kamat, *Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion*, Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**, 2834.
16. H.A. Atwater and A. Polman, *Plasmonics for improved photovoltaic devices*, Nature Materials, 2010, **9**, 205.
17. H. Choi, W.T. Chen and P.V. Kamat, *Know Thy Nano Neighbor. Plasmonic versus Electron Charging Effects of Metal Nanoparticles in Dye-Sensitized Solar Cells*, Acs Nano, 2012, **6**, 4418.
18. A. Mihi and H. Miguez, *Origin of light-harvesting enhancement in colloidal-photonic-crystal-based dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry B, 2005, **109**, 15968.
19. Z.S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima and H. Arakawa, *Significant influence of TiO2 photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell*, Coordination Chemistry Reviews, 2004, **248**, 1381.
20. G. Rothenberger, P. Comte and M. Gratzel, *A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, **58**, 321.

21. S. Hore, P. Nitz, C. Vetter, C. Prahl, M. Niggemann and R. Kern, *Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO2 - enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells*, Chemical Communications, 2005, 2011.
22. D.H. Chen, F.Z. Huang, Y.B. Cheng and R.A. Caruso, *Mesoporous Anatase TiO2 Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells*, Advanced Materials, 2009, **21**, 2206.
23. J.T. Xi, Q.F. Zhang, K. Park, Y.M. Sun and G.Z. Cao, *Enhanced power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells with TiO2 aggregates/nanocrystallites mixed photoelectrodes*, Electrochimica Acta, 2011, **56**, 1960.
24. Q. Zhang, K. Park, J. Xi, D. Myers and G. Cao, *Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells Using Nanocrystallite Aggregates*, Advanced Energy Materials, 2011, **1**, 988.
25. H.-J. Koo, J. Park, B. Yoo, K. Yoo, K. Kim and N.-G. Park, *Size-dependent scattering efficiency in dye-sensitized solar cell*, Inorganica Chimica Acta, 2008, **361**, 677.
26. I.G. Yu, Y.J. Kim, H.J. Kim, C. Lee and W.I. Lee, *Size-dependent light-scattering effects of nanoporous TiO2 spheres in dye-sensitized solar cells*, Journal of Materials Chemistry, 2011, **21**, 532.
27. W. Tan, X. Yin, X. Zhou, J. Zhang, X. Xiao and Y. Lin, *Electrophoretic deposition of nanocrystalline TiO2 films on Ti substrates for use in flexible dye-sensitized solar cells*, Electrochimica Acta, 2009, **54**, 4467.
28. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, *Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%*, Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 2006, **45**, L638.
29. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S.M. Zakeeruddin and M. Graetzel, *Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO(2) film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells*, Journal of the American Chemical Society, 2008, **130**, 10720.
30. H.J. Koo, Y.J. Kim, Y.H. Lee, W.I. Lee, K. Kim and N.G. Park, *Nano-embossed Hollow Spherical TiO2 as Bifunctional Material for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells*, Advanced Materials, 2008, **20**, 195.
31. A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin and M. Graetzel, *Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency*, Science, 2011, **334**, 629.
32. A. Mihi, C.J. Zhang and P.V. Braun, *Transfer of Preformed Three-Dimensional Photonic Crystals onto Dye-Sensitized Solar Cells*, Angewandte Chemie-International Edition, 2011, **50**, 5711.
33. S. John, *Strong localization of photons in certaun disordered dielectric superlattices*, Physical Review Letters, 1987, **58**, 2486.
34. E. Yablonovitch, *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*, Physical Review Letters, 1987, **58**, 2059.
35. J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve and S.H. Fan, *Photonic crystals: Putting a new twist on light*, Nature, 1997, **386**, 143.
36. A. Mihi, M.E. Calvo, J.A. Anta and H. Miguez, *Spectral response of opal-based dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**, 13.
37. A. Mihi, F.J. Lopez-Alcaraz and H. Miguez, *Full spectrum enhancement of the light harvesting efficiency of dye sensitized solar cells by including colloidal photonic crystal multilayers*, Applied Physics Letters, 2006, **88**, 193110.
38. S. Colodrero, A. Mihi, J.A. Anta, M. Ocana and H. Miguez, *Experimental Demonstration of the Mechanism of Light Harvesting Enhancement in Photonic-Crystal-Based Dye-Sensitized Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**, 1150.
39. S. Colodrero, M. Ocana and H. Miguez, *Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals*, Langmuir, 2008, **24**, 4430.
40. S. Colodrero, A. Forneli, C. Lopez-Lopez, L. Pelleja, H. Miguez and E. Palomares, *Efficient Transparent Thin Dye Solar Cells Based on Highly Porous 1D Photonic Crystals*, Advanced Functional Materials, 2012, **22**, 1303.
41. D. Colonna, S. Colodrero, H. Lindstrom, A. Di Carlo and H. Miguez, *Introducing structural colour in DSCs by using photonic crystals: interplay between conversion efficiency and optical properties*, Energy & Environmental Science, 2012, **5**, 8238.
42. M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally and P. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*, Nat Mater, 2005, **4**, 455.

43. K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner and A.J. Frank, *Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO2 nanotubes arrays*, Nano Lett, 2007, **7**, 69.
44. O.K. Varghese, M. Paulose and C.A. Grimes, *Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells*, Nature Nanotechnology, 2009, **4**, 592.
45. G. Lozano, S. Colodrero, O. Caulier, M.E. Calvo and H. Miguez, *Theoretical Analysis of the Performance of One-Dimensional Photonic Crystal-Based Dye-Sensitized Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**, 3681.
46. M. Born, E. Wolf and A.B. Bhatia, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, 1999, Cambridge University Press, UK.
47. A.D. Awtrey and R.E. Connick, *The absorption spectra of I-2,I-3-,I-, IO3-,S4O6 and S2O3= heat of the reaccion I-3-=I-2+I*, Journal of the American Chemical Society, 1951, **73**, 1842.
48. M. Gratzel, *Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells*, Inorganic Chemistry, 2005, **44**, 6841.

Capítulo 6.

Preparación de sistemas mixtos Au/SiO_2

Uno de los campos con más actividad científica en el ámbito de los materiales es el estudio y control de las propiedades ópticas asociadas a la excitación del Plasmón de Resonancia Superficial (SPR por sus siglas en inglés) de nanopartículas (NPs) metálicas.

Un Plasmón Superficial (SP) es una onda electromagnética confinada en la superficie de un conductor de dimensiones nanométricas [1]. Una de las consecuencias de esta interacción onda-metal es la denominada Resonancia de Plasmón Superficial (SPR), que se produce por la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción como respuesta al campo eléctrico provocado por una onda electromagnética (luz incidente). La frecuencia, a la que esta excitación se produce, es dependiente del tamaño, la forma, la naturaleza de las nanoestructuras metálicas y su entorno dieléctrico [2]. Una evidencia de cómo la forma y el tamaño afectan a este tipo de interacción se observa en nanoestructuras anisotrópicas con alta relación de aspecto (por ejemplo: nanocilindros), las cuales presentan diferentes resonancias atendiendo a la orientación del campo electromagnético con respecto a los ejes de las nanoestructuras [2-4]. Su principal característica es un dicroísmo óptico macroscópico resultante de la excitación de dos o más modos de resonancia de plasmón superficial (SPR), una en la dirección de mayor tamaño de la nanoestructura (modo Longitudinal o LSPR) y otra perpendicular a ésta, a lo largo de su eje corto (modo Transversal o TSPR).

La Figura 1 presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) correspondiente a nanocilindros de oro (a), así como un espectro de absorbancia en el rango UV-Visible donde se distinguen dos máximos de absorción (b). El máximo de menor intensidad, situado a menor longitud de onda en el espectro, corresponde al modo de resonancia transversal (TSPR), mientras que el máximo situado a mayor longitud de onda es producto de la absorción asociada al modo longitudinal (LSPR).

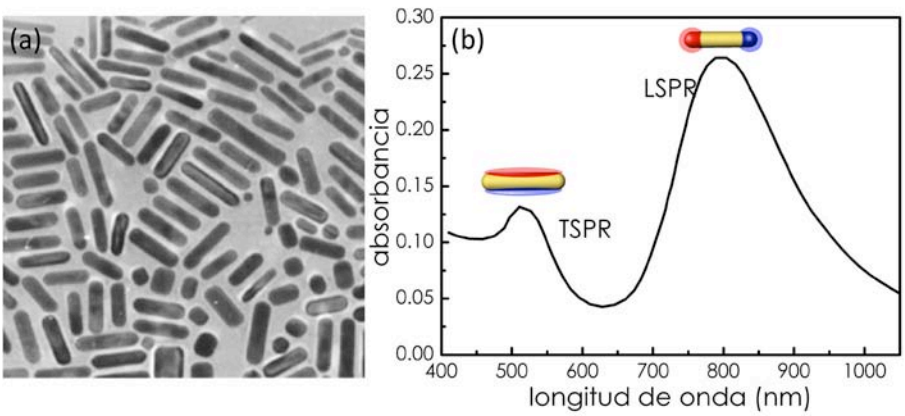


Figura 1. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanocilindros de oro y (b) espectro de absorbancia de éstos adaptado de la ref. [5]. Se observan los dos máximos correspondientes a las excitaciones transversal (TSPR) y longitudinal (LSPR) según se indica.

Al estar los nanocilindros en suspensión, la orientación de éstos es aleatoria, por lo que el espectro que se obtiene es la suma de la excitación de ambos modos resonantes (Figura 1(b)). Gracias a esta dependencia, las nanoestructuras, metálicas con alta relación de aspecto están teniendo una gran demanda en la fabricación de filtros dicroicos [6] o nanofuentes de luz polarizada [7] entre otras aplicaciones.

Uno de los retos que aparecen a la hora de emplear estas estructuras para diversas aplicaciones es el de poder controlar no sólo la forma de las nanoestructuras sino también su orientación. Actualmente, la mejor aproximación para la fabricación a escala nanométrica de estructuras con SPR reside en el uso de técnicas litográficas, las cuales, aunque permiten un control preciso de la morfología resultante del metal, suelen implicar una alta inversión económica y presentan serias dificultades para ser aplicadas a gran escala [8-11]. Por este motivo se están realizando numerosas investigaciones dedicadas a desarrollar vías de preparación de materiales nanocompuestos en los que se combinan NPs metálicas con una matriz sólida controlando su orientación. De esta manera se obtiene un material de fácil manipulación, cuyas propiedades ópticas dependen de la orientación de éste respecto a la fuente de luz [12-18].

En esta línea pueden distinguirse dos estrategias fundamentales: transferir las NPs sintetizadas a la matriz elegida [14-17] y crecer las nanoestructuras *in situ* en la matriz anfitriona [12, 13, 18].

Una vía basada en la primera aproximación es la de emplear matrices poliméricas combinadas con NPs esféricas, las cuales se agregan en torno a las cadenas de polímero cuando éste se somete a un estiramiento en una dirección dada [14]. Otra alternativa consiste en emplear nanocilindros los cuales adquieren una orientación preferente dependiente del estiramiento de la matriz [16, 17].

Un ejemplo de estos últimos trabajos, es el de Wilson *et al.* y Pérez-Juste *et al.* autores que han puesto de manifiesto la transformación morfológica que sufren los nanocilindros metálicos al convertirse en NPs esféricas tras ser irradiados con un láser de pulso de nanosegundos, incluso aunque el metal se encuentre embebido en la matriz sólida. Como consecuencia de estos cambios se produce una transformación clara en las propiedades ópticas del material resultante.

El efecto que la irradiación láser tiene sobre la morfología de NPs metálicas dispersas en un medio líquido, ha sido objeto de numerosos estudios [19-21]. Cabe destacar los trabajos de Link y colaboradores en los que describen cómo afectan la fluencia, duración y el número de pulsos a la transformación morfológica de nanoestructuras metálicas en medio líquido [3, 5, 22-24]. En estos estudios se comparan distintas fluencias empleando un láser de femtosegundos y un láser de nanosegundos. Una de las conclusiones obtenidas es que cuando se emplean pulsos más cortos como en el caso del láser de femtosegundo la transformación morfológica se atribuye principalmente a la evaporación parcial de las nanopartículas. Como ésta ocurre preferentemente en los extremos del eje longitudinal, se obtienen NPs esféricas con una distribución de tamaños muy homogénea. Sin embargo, al emplear pulsos más largos como en el caso del láser de nanosegundos, la evaporación es más costosa, pasando a obtener importancia los procesos de fragmentación, por lo que en este caso las partículas esféricas resultantes son más pequeñas y heterogéneas en tamaño [22].

En la Figura 2 se muestran imágenes de TEM de nanocilindros de oro antes (a) y después de haber sido tratados con un láser de pulso de femtosegundos (b) y nanosegundos (c). Se acompañan los espectros de absorbancia de UV-Visible en función de la cantidad de pulsos empleados para cada láser (d-e). La tendencia general en ambos casos es la misma: el máximo situado en torno a 750 nm asociado a la excitación del modo LSPR disminuye su intensidad con el número de pulsos hasta su anulación, mientras que el máximo correspondiente al modo TSPR de los nanocilindros (~520 nm) aumenta paulatinamente su intensidad hasta llegar al máximo de absorbancia al término del experimento. Este incremento en la absorbancia se asocia a un aumento del coeficiente de extinción de las NPs para dicha longitud de onda.

Cabe destacar que cuando se emplea el láser de nanosegundos se aprecia además de la tendencia descrita, un desplazamiento del máximo asociado al modo LSPR hacia menor longitud de onda conforme aumenta el número de pulsos, lo cual es indicativo de la fragmentación de los nanocilindros.

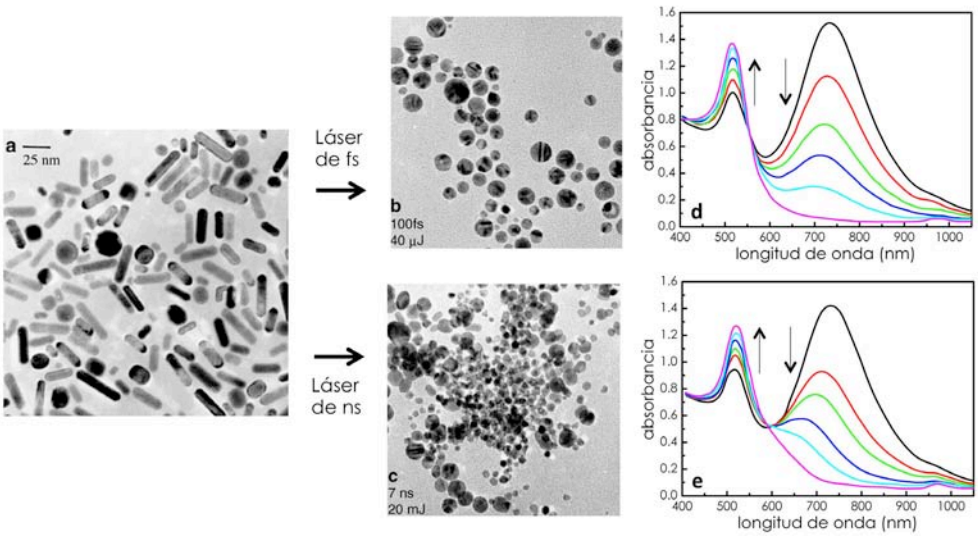


Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanocilindros de oro antes (a) y después de varios pulsos de irradiación con un láser de femtosegundos (b) o de nanosegundos (c). Espectros de absorbancia de las dispersiones medidos tras distinto número de pulsos hasta llegar al estado final para el caso de irradiación con láser de femtosegundos (d) y nanosegundos (e). Figura adaptada de la ref. [22].

Estas diferencias en la transformación de NPs metálicas con la duración del pulso del láser son de gran interés para un control efectivo de las propiedades plasmónicas de este tipo de sistemas. Mientras que con pulsos del orden de los femtosegundos, las partículas acumulan calor sin tener suficiente tiempo para ceder energía al medio que las rodea, con pulsos de nanosegundos, las partículas se enfrían cediendo energía al medio, con lo que la interacción de éste con el metal es determinante para el resultado final. Esto puede resultar a menudo una desventaja, pero existen ejemplos en la literatura en los que la interacción de la nanopartícula con el medio que la rodea determinan la estructura final de éstas [23], siendo entonces muy conveniente el uso de láseres de nanosegundos.

La combinación de la capacidad de procesar este tipo de NPs de alta relación de aspecto en forma de lámina delgada, y el efecto que tiene sobre su morfología la irradiación láser, ha posibilitado la escritura sobre estos materiales mediante iluminación láser en el desarrollo de dispositivos para el almacenamiento de información [25-27]. Un ejemplo de esta aplicación lo constituye el trabajo publicado en *Nature* por Zijlstra, Chon y Gu [25] en el que emplean NPs de oro con distinta relación de aspecto iluminadas con láseres de distinta longitud de

onda y distinta polarización. Con esta metodología se consigue dibujar distintas formas que se evidencian dependiendo de la longitud de onda y la polarización de la iluminación empleadas para su revelado.

Recientemente, en esta línea de trabajo, hemos propuesto, en nuestro grupo de investigación, un método que emplea capas de SiO_2 preparadas mediante GLAD como moldes para el crecimiento de *nanostripes* de plata depositadas sobre su superficie mediante *sputtering* DC, a fin de que el metal copie la anisotropía superficial inherente a estos depósitos. El material resultante presenta un dicroísmo macroscópico en el rango del visible el cual puede ser modificado y controlado tratando el material resultante con un láser de nanosegundos [18, 26].

Siguiendo este trabajo, en el presente Capítulo se presenta un estudio sobre el empleo de capas de SiO_2 preparadas mediante GLAD como plantillas para el crecimiento, dentro de sus poros, de NPs de oro por reducción de un precursor que contiene Au^{3+}. Para ello se empleó la técnica que denominamos "infiltración por vector de arrastre" [28]. En ésta se utiliza un polímero mezclado con el precursor a fin de que, al calentar la mezcla y llegar a la temperatura de transición vítrea (T_g), el polímero se reblandezca y se infiltre en los poros de la plantilla arrastrando consigo los cationes Au^{3+}. Es importante señalar que la T_g del polímero correspondiente no debe ser superior a la temperatura de descomposición de la especie a infiltrar o de la plantilla seleccionada. Una vez se ha infiltrado el precursor dentro de los poros, se eleva la temperatura para favorecer la reducción del metal noble y la formación de las NPs. La morfología de éstas queda sujeta a las características de la matriz empleada como se demuestra a lo largo del Capítulo.

El material resultante fue caracterizado por diferentes técnicas con el fin de confirmar la microestructura de las NPs de oro generadas. Se estudió tanto su morfología como las propiedades ópticas derivadas de ésta. Además, se comprobó que el dicroísmo que se obtiene puede ser atenuado, e incluso eliminado, localmente irradiando estos materiales con un láser convencional de infrarrojos de pulsos de nanosegundos, lo que resulta muy eficaz para el empleo de estos materiales en el campo de la encriptación óptica y anti-falsificación.

6.1. Preparación de sistemas mixtos Au/SiO_2

La preparación de las capas de SiO_2 columnares empleadas como plantillas se llevó a cabo en el evaporador por bombardeo electrónico empleando SiO_2 como material precursor. Como sustratos se emplearon piezas de vidrio y obleas de silicio pulidas en el plano (100) de un tamaño aproximado de 2.5x2.5 cm^2, consiguiendo una buena uniformidad del recubrimiento en toda el área. Las deposiciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y bajo una presión constante de O_2 ($P_{trabajo} \cong 10^{-4}$ torr). El crecimiento durante la deposición fue

monitorizado por medio de una balanza de cristal de cuarzo calibrada previamente; la velocidad de deposición estuvo comprendida entre 0.5-1.5 Å/s. Los recubrimientos preparados no necesitaron postratamiento alguno tras la evaporación del material.

Las muestras objeto de estudio se prepararon con un espesor de 300 nm bajo ángulos de deposición (α) que varían entre 60° y 85°, mientras que la orientación acimutal del sustrato permaneció fija durante todo el proceso. Teniendo en cuenta esta orientación, nos referiremos a las distintas plantillas como SiO_2-α°. En el caso de las nanocolumnas crecidas de manera perpendicular al sustrato, denotadas como SiO_2-perp, se mantuvo una rotación constante del ángulo acimutal de 22 rpm, lo cual conlleva la obtención de la mencionada nanoestructura, cuya principal peculiaridad es una alta porosidad (alta separación intercolumnar) [29-31].

En la Figura 3 se presenta una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) en superficie (a) y en sección transversal (b) de una capa de SiO_2-70°, la flecha marca la dirección de llegada del flujo de material durante la preparación. Se observan los canales propios del *bundling*, efecto que se discutió en el Capítulo 1. Recordemos que este singular apilamiento da como resultado la formación de canales en la dirección perpendicular a la llegada del flujo. Esta morfología es clave para comprender la formación del material resultante.

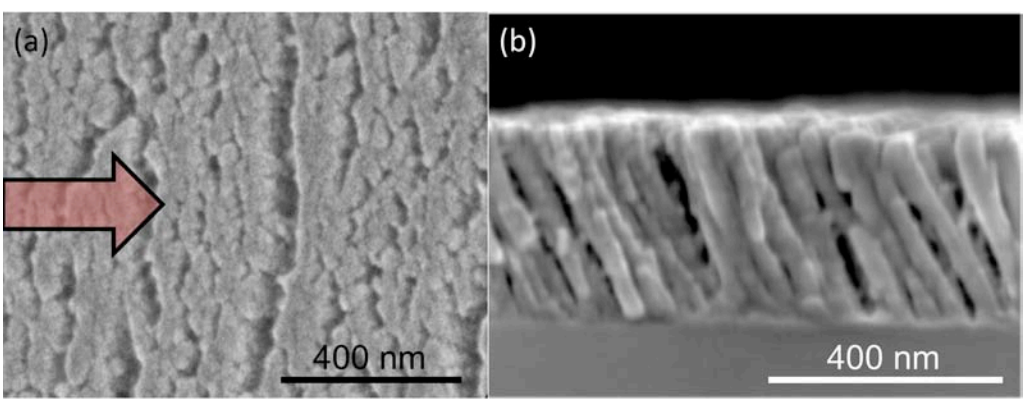
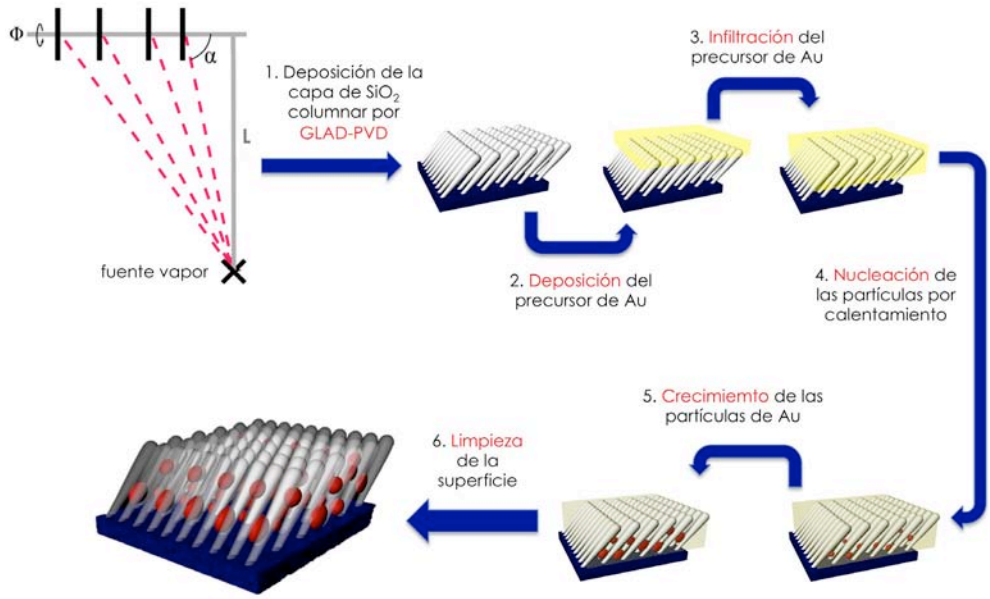


Figura 3. Imagen de SEM en superficie (a) y en sección transversal (b) de una muestra de 300 nm correspondiente a SiO_2-70°. Se observa la formación de canales perpendiculares a la dirección de llegada del flujo de material durante la evaporación (flecha roja).

Para la formación de las nanopartículas de oro en el espacio intercolumnar de estas capas de SiO_2, se empleó la técnica que denominamos "infiltración por vector de arrastre", para lo cual se preparó una disolución 120 mM de $HAuCl_4$ y 0.5% de PMMA (p/v) en acetona. Esta mezcla se depositó en forma de capa delgada mediante *Spin Coating* sobre la plantilla de SiO_2. Después de esto, las muestras se trataron térmicamente al aire, a 350 °C durante 30 minutos, empleando para ello una rampa de 5 °C/min. Finalmente el material se lavó con

acetona en un baño de ultrasonido para limpiar la superficie de NPs de oro que hubieran quedado fuera de los poros, así como para eliminar el material orgánico remanente. En el Esquema 1 se recogen las distintas etapas de la preparación.



Esquema 1. Método de preparación de los sistemas mixtos Au/SiO_2.

Este calentamiento tiene una triple función: por un lado, durante la rampa se supera la temperatura de transición vítrea (T_g) del PMMA, la cual está fijada en 105 ºC, así como su temperatura de fusión (T_f), que es 160 ºC; con esto conseguimos que el PMMA actúe como vector de arrastre y guíe, a través de los poros de la capa de SiO_2 empleada como plantilla, los iones de Au^{3+} provenientes de la disolución del $HAuCl_4$. Al alcanzar una mayor temperatura, se supera el punto de descomposición del polímero (285-300 ºC), liberando los poros de material orgánico. Además, a esta temperatura se consigue una mayor rapidez en la reducción del Au^{3+} a Au metálico, así como un aumento en la movilidad de éste a través de los poros de la matriz columnar produciendo así las nanopartículas (NPs) de oro [32].

6.2. Caracterización estructural de las nanopartículas de oro

Con el fin de caracterizar tanto la geometría de las NPs de Au que se generan por este método, como su distribución, se estudiaron distintas muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM) en sección transversal. En la Figura 4, aparecen las micrografías correspondientes a las dos situaciones límite de estudio: una capa de SiO_2 crecida a un ángulo de

60° (Au/SiO_2-60°) (a) y otra crecida a 85° (Au/SiO_2-85°) (b). Para cada una de estas muestras se presentan las secciones transversales, perpendicular y paralela a la dirección del flujo del material durante el crecimiento de la película de SiO_2, direcciones que quedan definidas según los ejes de coordenadas que se adjuntan en la figura. Gracias a esto se puede hacer una estimación del valor de los parámetros estructurales (a, b y c) y así como del grado de inclinación (θ) de las NPs de oro generadas para cada caso. Estos parámetros se definen según el esquema incluido en el modelo 3D que acompaña a la figura. Como se verá más adelante serán de suma importancia a la hora de evaluar las propiedades ópticas del material final obtenido.

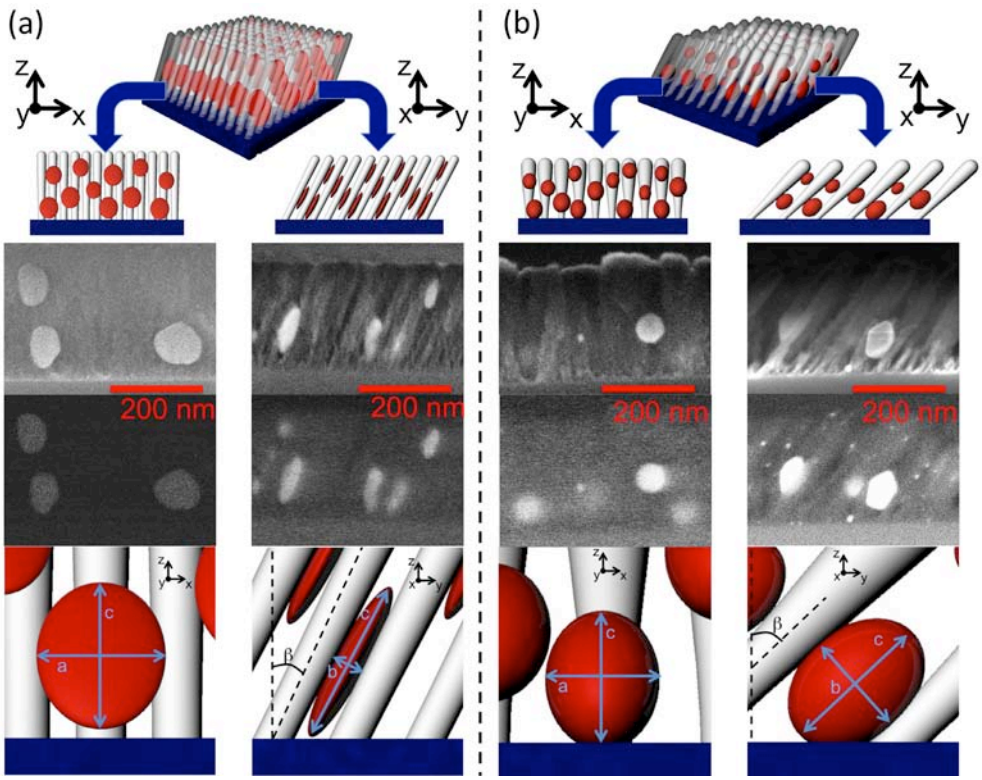


Figura 4. Micrografías SEM en sección transversal (planos paralelo y perpendicular al flujo de material) de los sistemas mixtos Au/SiO_2-60° (a) y Au/SiO_2-85°(b), detectando electrones secundarios (arriba) y retrodispersados (abajo). Esquemas en 3D indicando los principales parámetros estructurales de las NPs, así como los ejes respecto de la matriz de SiO_2.

Tal y como se discutió en el Capítulo 2 de esta Tesis, a medida que aumenta el ángulo de deposición (α), además de incrementarse el ángulo de inclinación de las columnas (β), la distancia entre éstas también aumenta. Según esta tendencia las partículas de oro deberían crecer con "mayor libertad" en la matriz de SiO_2 depositada a 85° que en la preparada a 60°,

en la cual el parámetro "b" (sección de la NP en la dirección del flujo (y)), queda restringido por el menor espacio intercolumnar.

Dicho esto, a la luz de las imágenes mostradas en la Figura 4, puede afirmarse que el crecimiento de las NPs correspondientes a muestras Au/SiO_2-60° está más constreñido en la dirección *y* que en el caso de la muestra Au/SiO_2-85°, por lo que la relación de aspecto de éstas primeras se prevé mayor que para las mencionadas en segundo lugar (ver modelo 3D adjunto en la Figura 4).

La cantidad de oro incorporada en los distintos sistemas se determinó mediante espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) obteniendo aproximadamente un valor de $2x10^6$ at/cm^2 y una distribución en profundidad muy similar en todos los casos. En la Tabla 1 se incluyen los valores resultantes de los análisis correspondientes.

Tabla 1. Ángulo de inclinación de las nanocolumnas (β) determinado mediante el análisis de las secciones transversales de las micrografías SEM y espesor de la capa y concentración de Au determinados por RBS para los sistemas híbridos Au/SiO_2-α°.

Muestra	β (°)	Espesor (nm)	Au $x10^{15}$ (at/cm^2)
Au/SiO_2-60°	18	200	19.5
Au/SiO_2-70°	24	200	21.6
Au/SiO_2-80°	30	200	24.7
Au/SiO_2-85°	35	200	19.4

Para una caracterización más exhaustiva de las NPs de Au generadas de esta manera, se estudiaron estas muestras mediante GISAXS, siguiendo una metodología equivalente a la descrita anteriormente (ver Capítulo 2). Al tener el oro un número atómico (Z) mucho mayor que el silicio, cabe esperar que la información de la distribución de las NPs prevalezca sobre la señal de la matriz columnar que se emplea en cada caso.

En la Figura 5 se muestran los patrones de GISAXS de las capas Au/SiO_2 preparadas a distintos ángulos de deposición. Se observa cómo aparece un máximo asimétrico a mayor distancia de correlación (D_y) que el propio patrón de la matriz de SiO_2 cuyos máximos se han señalado mediante flechas rojas en la figura. Por otro lado, puede observarse que, a medida que aumenta el ángulo de deposición (α) aumenta D_y para las NPs de Au, tal y como ocurría en el caso de las nanocolumnas anteriormente descrito. Con el fin de precisar los máximos de dispersión se han añadido dos líneas blancas en la figura para destacar el desplazamiento que tiene lugar en la posición del máximo hacia el plano de incidencia.

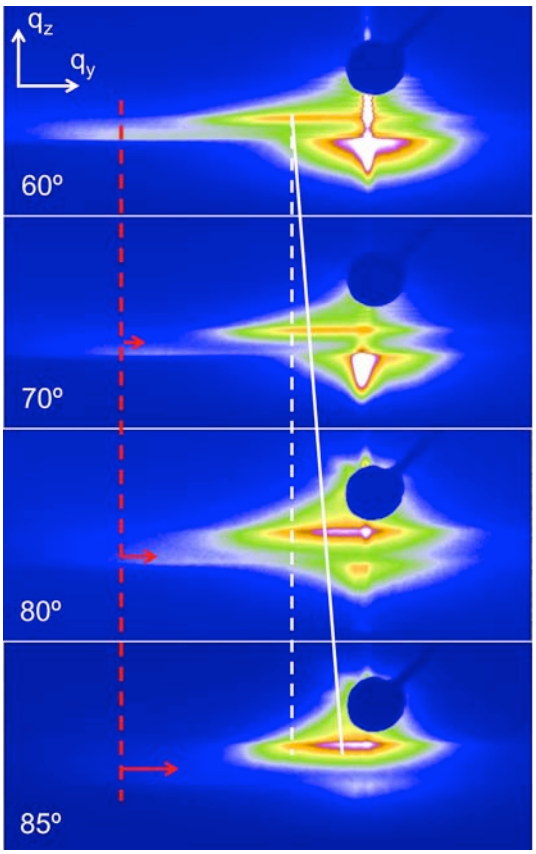


Figura 5. Patrones de GISAXS de los sistemas Au/SiO_2-αº; el ángulo de deposición correspondiente se indica en cada uno de ellos. Las flechas rojas indican la posición del máximo para una capa de SiO_2 equivalente antes de su infiltración con oro (ver Capítulo 2). Las líneas blancas se han dibujado para marcar la evolución del máximo en el patrón conforme aumenta α.

Además de esta caracterización de las muestras preparadas, se llevó a cabo un experimento de GISAXS de infiltración *in situ* con el fin de evaluar la formación de las NPs de Au por esta técnica. La muestra escogida fue Au/SiO_2-60º y los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6. Se observa cómo a medida que aumenta la temperatura aparece el patrón correspondiente tanto a las NPs de Au como la capa de SiO_2. Si analizamos la posición del máximo correspondiente a las NPs percibimos un desplazamiento de éste hacia menores valores de Dy, hecho que podemos atribuir al crecimiento de las nanopartículas. Los valores extraídos del análisis son los siguientes: para una temperatura de T=150 ºC el valor de D_y obtenido es mayor a 220 nm (no puede determinarse con exactitud), T=250 ºC – D_y=126 nm y para T=350 ºC – D_y=86 nm. Se escogió la muestra de 60º para el estudio puesto que es la única que presenta un patrón con un máximo analizable.

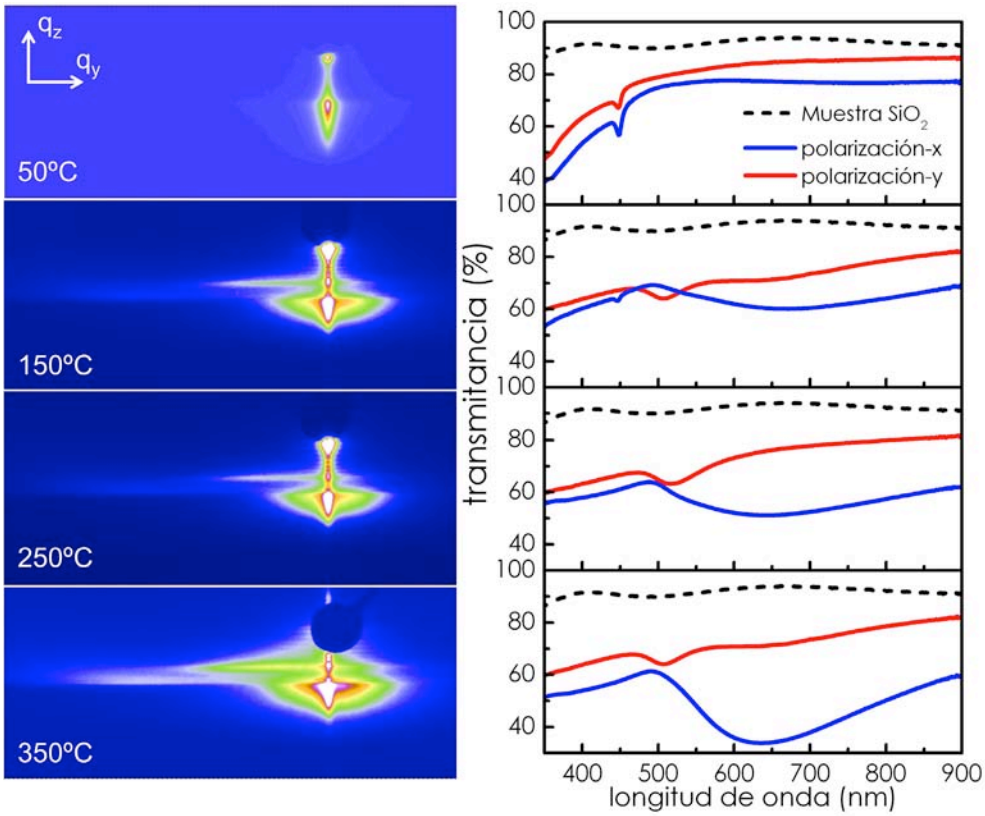


Figura 6. (Izquierda) Patrones de GISAXS medidos *in situ* mientras se somete una muestra Au/SiO_2-60° al tratamiento térmico necesario para generar las NPs de Au. (Derecha) Espectros de transmitancia iluminando con luz x- e y-polarizada para una muestra sometida a tratamientos equivalentes.

En la Figura 6 se incluyen también los espectros de transmisión de UV-Vis correspondientes a cada temperatura del procesado. Ambos conjuntos de medidas muestran resultados coherentes, obteniendo el estado final a 350 ºC aprox. Aunque no se presente en la figura, se prosiguió el calentamiento en el caso de la muestra estudiada por espectroscopia de transmisión de UV-Vis hasta llegar a una temperatura de 550 ºC. Se confirmó que el espectro obtenido para ambas polarizaciones en el estado final permanecía sin variación alguna, es decir, se demostró que el material resultante es estable frente al calentamiento a alta temperatura.

A fin de comprobar que el polímero empleado como vector de arrastre (PMMA) se elimina por completo tras la preparación de las muestras, se siguió la evolución de las bandas de espectroscopia IR propias del PMMA al ir aumentando la temperatura. En la Figura 7 se muestra una serie de espectros de transmisión de IR, en la cual se pone de manifiesto la eliminación del polímero (desaparición de las bandas características: $\nu_{C=O}$ = 1730 cm^{-1},

$\nu_{huella\ dactilar}$ = 1500-750 cm^{-1}) tras el proceso de calentamiento al que se somete la muestra durante la preparación de este material.

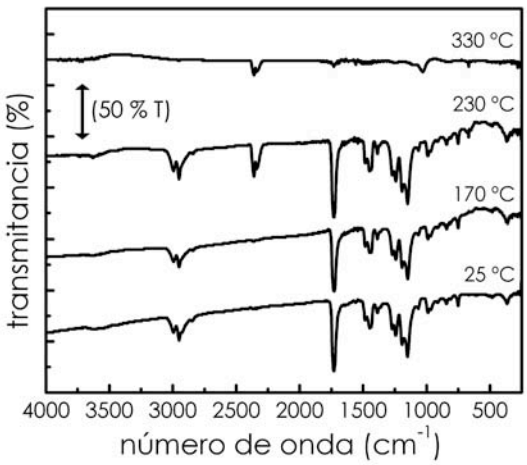


Figura 7. Espectros IR medidos en transmisión de una capa de PMMA depositada sobre SiO_2-60° en distintas etapas del calentamiento. Se observa la desaparición de las bandas propias del polímero al aumentar la temperatura.

6.3. Caracterización óptica de los sistemas Au/SiO_2

Uno de los resultados más llamativos derivado del hecho de tener nanopartículas metálicas embebidas en una matriz transparente en el rango de longitudes de onda del visible, es la respuesta óptica obtenida al excitar el plasmón de resonancia superficial (SPR) de acuerdo a lo explicado anteriormente.

Además, al poseer las NPs de Au una geometría anisótropa y encontrarse alineadas en la matriz definida por las nanocolumnas de SiO_2, se puso de manifiesto una singularidad en la respuesta óptica de las muestras. Al iluminar el material con luz polarizada en incidencia normal al sustrato, el espectro de transmisión presenta una importante dependencia angular. Un ejemplo de ello se presenta en la Figura 6, donde se observa la aparición de mínimos de transmitancia a diferentes longitudes de onda dependiendo de la polarización del haz incidente. Asimismo en esta figura puede verse como tales mínimos se estrechan conforme aumenta la temperatura.

Para realizar este análisis la polarización de la luz se define en función de la notación de los ejes mostrados anteriormente para describir el crecimiento de las plantillas y, por tanto, de las NPs (ver Figura 4). Así, la luz x-polarizada tendrá el vector de campo eléctrico ($\vec{E}$) paralelo al plano x-z (perpendicular al flujo en el proceso de deposición del SiO_2) mientras que $\vec{E}$ en el caso de la luz y-polarizada será paralelo al plano y-z (orientación paralela al flujo).

Según esto, al iluminar la muestra con luz x-polarizada se excitará el plasmón de resonancia superficial longitudinal (LSPR) asociado en el caso de las NPs de oro estudiadas al parámetro "a"; por el contrario, si la luz se encuentra y-polarizada se obtiene la respuesta derivada de la excitación del plasmón de resonancia superficial transversal (TSPR) asociado al parámetro "b" de estas NPs (ver esquema en la Figura 4).

Volviendo a la Figura 6 comentada anteriormente, se comprueba que con luz x-polarizada el mínimo de transmitancia se obtiene a mayores longitudes de onda (LSPR), mientras que con luz y-polarizada el mínimo se encuentra a menores longitudes de onda (TSPR). Como consecuencia de este fenómeno el ojo humano distingue dos colores diferentes dependiendo del vector de polarización de la luz incidente respecto a la orientación de la muestra. Este efecto se denomina dicroísmo.

Sin embargo, el efecto dicroico depende también del ángulo de deposición en el que se hayan depositado las capas de SiO_2 que se emplean como plantillas, un parámetro que, como se vio anteriormente, influye en la relación de aspecto de las NPs de Au. Tal y como se muestra en la Figura 8, el dicroísmo es mayor para menores ángulos de deposición, es decir, en las muestras cuya matriz posee un menor espacio intercolumnar, las cuales generan NPs con una de las direcciones de crecimiento constreñida. Cambiando simplemente la capa de SiO_2 empleada como plantilla se consiguió pasar de una diferencia entre ambos plasmones de 110 nm, a la inexistencia de dicroísmo en el material, lo cual ocurre para el caso de las nanocolumnas crecidas de manera perpendicular al sustrato caracterizadas por un mayor espaciado entre columnas. Para un mejor análisis de la figura se ha añadido una línea que fija la posición del mínimo de transmitancia (para ambas polarizaciones) en el caso de $\alpha = 60^{\circ}$, donde encontramos mayor diferencia entre ambos plasmones, señalando mediante flechas el desplazamiento de estos mínimos hasta su coincidencia. Las fotografías que acompañan a los espectros ilustran el cambio de coloración del material resultante al ser iluminado con luz polarizada en direcciones perpendiculares.

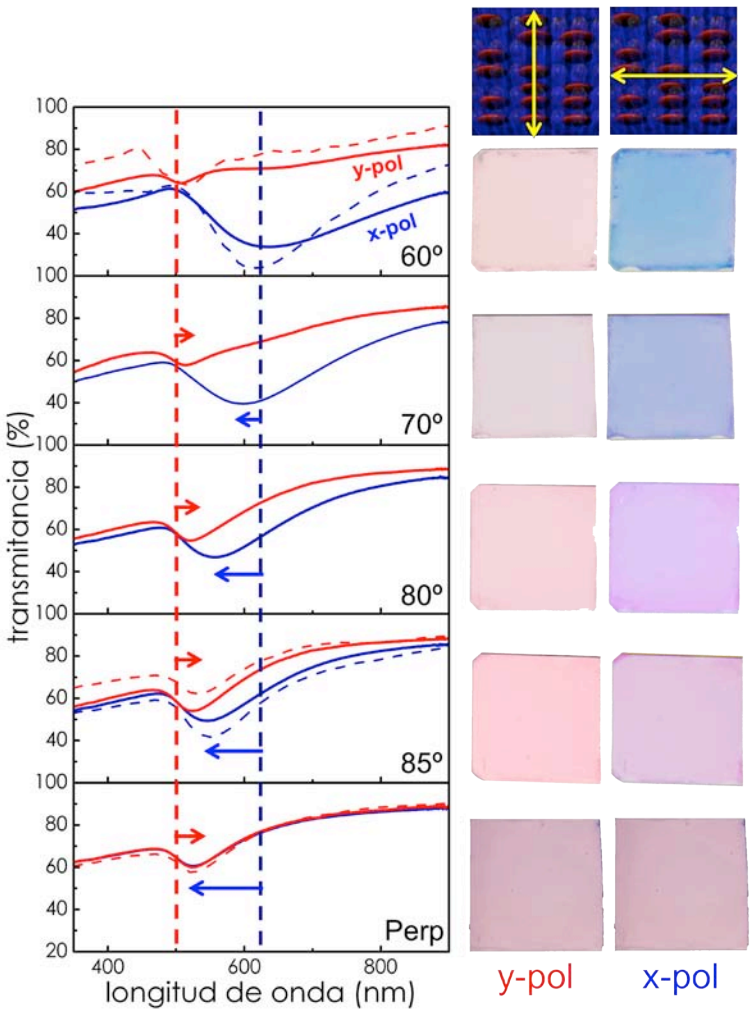


Figura 8. Línea continua: Espectros de transmitancia obtenidos con luz x- e y-polarizada para los sistemas Au/SiO_2-αº. Línea discontinua: Espectros de transmitancia simulados mediante DDSCAT para los casos límite (ver texto). Las líneas discontinuas verticales indican la posición de los mínimos de transmitancia para la muestra Au/SiO_2-60º, mientras que las flechas asociadas a éstas indican el desplazamiento relativo que sufren los picos en cada muestra. En el lado derecho de la figura se encuentran las fotografías de las muestras iluminadas con luz polarizada. El esquema presentado en la parte superior de la figura ilustra la orientación del vector polarización respecto de la proyección de las NPs en el plano x-y.

6.3.1. Simulación del comportamiento óptico de los sistemas Au/SiO_2

A fin de confirmar que las propiedades ópticas son consecuencia únicamente de la geometría y distribución de las NPs de Au que se deduce de la caracterización anterior, se pro-

puso un modelo que permite simular las propiedades ópticas del sistema. Para ello se empleó la aproximación de dipolos discretos (DDA, de sus siglas en inglés, *Discrete Dipole Approximation*) [33-36], un método numérico que permite resolver las ecuaciones de Maxwell cuando no tienen solución analítica. Entre los numerosos métodos propuestos en la literatura para abordar este problema, DDA es, sin duda, el más empleado para el caso de partículas metálicas en entornos complejos. Este método proporciona una manera precisa para determinar la dispersión y la absorción de luz producidos por NPs con distintas formas y medios dieléctricos complejos.

Para modelar los espectros experimentales (ver Fig. 8), se adoptaron las siguientes restricciones:

i) Se suponen NPs de Au de forma elíptica que crecen inclinadas un ángulo θ igual al ángulo de inclinación de las nanocolumnas, β, que conforman la matriz de SiO_2. La luz viaja a lo largo de la dirección z.
ii) Una de las dimensiones de las de las NPs, parámetro "b", es equivalente a la separación intercolumnar correspondiente a cada caso; y diferente a las otras dos ($b \neq a = c$).
iii) Las NPs de Au asimétricas tienen un volumen equivalente, lo que cambia de una situación a otra es su forma. La cantidad total de oro para todos los sistemas permanece constante.
iv) El índice de refracción efectivo del medio es diferente en cada caso. Esta consideración se fundamenta en que, dependiendo de las condiciones de preparación de las plantillas de SiO_2, las capas presentan distinta porosidad.
v) Las NPs se repiten a lo largo del plano x-y, separadas por una distancia media de componentes L_x y L_y (ver Fig. 9).

Las simulaciones de los nanoelipsoides de Au con diferentes geometrías y orientaciones se llevaron a cabo empleando el código DDSCAT 7.1 desarrollado por Draine y Flatau [35-37]. Teniendo en consideración la interacción de las NPs de Au adyacentes, de acuerdo con los resultados obtenidos por GISAXS presentados anteriormente, el modelo considera una repetición periódica de NPs embebidas en un medio con un índice de refracción mayor al del aire. La Figura 9 presenta el modelo empleado para las simulaciones DDA, donde se considera que la geometría de los nanoelipsoides de Au, su orientación, periodicidad y entorno dieléctrico dependen de la capa que se emplea como plantilla en cada caso, es decir, depende del ángulo de deposición (α) con el que se creció la lámina de SiO_2.

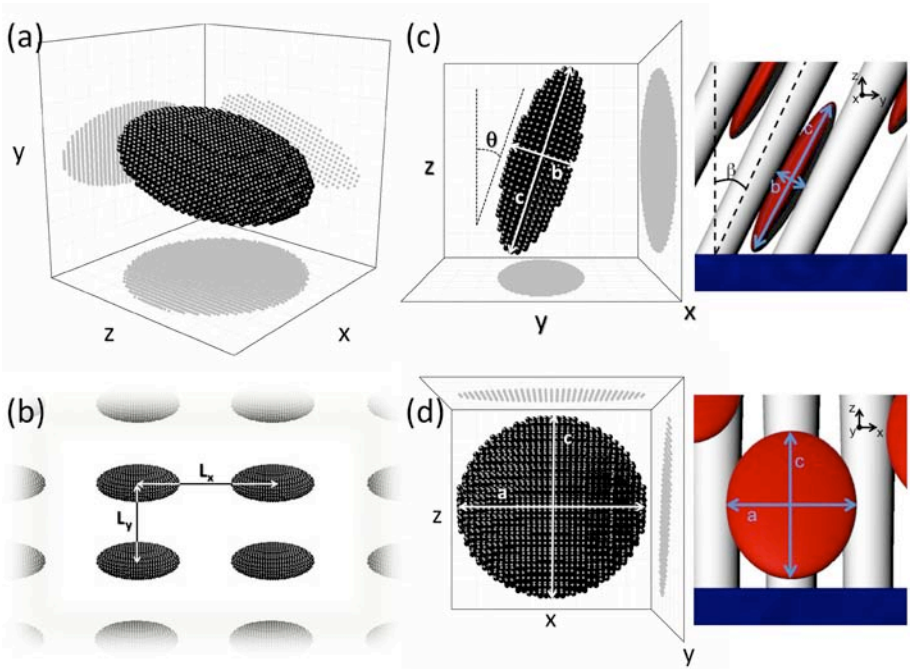


Figura 9. Diferentes vistas en 3D de las NPs de Au modeladas. Los puntos negros en los nanoelipsoides representan todos los "puntos polarizables" (dipolos) de la red cúbica que emplea el programa DDSCAT. Las proyecciones de las NPs individuales sobre los planos y-z (c) y x-z (d) se presentan a fin de identificar la geometría de la partícula. Las simulaciones se llevaron a cabo suponiendo una distribución de nanoelipsoides en el plano x-y separados una distancia (L_x y L_y) tal y como se presenta en (b).

Los motivos simulados se componen de N dipolos con sus componentes N_x, N_y y N_z alineados a lo largo de los ejes del nanoelipsoide, el cual está rodeado por un medio de índice de refracción n_{medio}. La Tabla 2 recoge los parámetros más relevantes empleados para los cálculos del modelo. Debe tenerse en cuenta que, para los sistemas SiO_2-60° y SiO_2-85°, los índices de refracción (n_{medio}) empleados para la simulación (1.4 y 1.1 respectivamente) son más alto/bajo que los índices calculados para las capas reales (1.29 y 1.24; ver Capítulo 3). Esta aparente discrepancia no es tal, ya que en realidad este índice no se refiere a la matriz donde se encuentran embebidas las NPs de Au, sino al entorno local que las rodea. Por tanto, a mayor relación de aspecto, más superficie del nanoelipsoide estará en contacto con las nanocolumnas de SiO_2 (n = 1.46), aumentando de esta forma el n_{medio}. A medida que disminuye la relación de aspecto, la NP pasará a tener una mayor superficie en contacto con el aire (n = 1.0) disminuyendo así el índice n_{medio}.

Tabla 2. Principales parámetros empleados en las simulaciones de las propiedades ópticas.

Muestra	N: N_x, N_y, N_z	a=c (nm)	b (nm)	c/b	θ (°)	Lx (nm)	Ly (nm)	n_{medio}
SiO_2-60°	6303: 33,33,11	132	44	3.0	18	320	120	1.4
SiO_2-85°	6588: 25,25,20	99	79	1.3	35	160	160	1.1
SiO_2-perp	6588: 25,25,20	99	79	1.3	0	160	160	1.1

En el caso particular de las nanocolumnas perpendiculares (SiO_2-perp), la rotación del sustrato durante la deposición no sólo produce un crecimiento perpendicular de nanocolumnas, sino que también provoca que el espacio intercolumnar sea equivalente en las direcciones x e y (no existe *bundling*). Por este motivo los nanoelipsoides generados en esta matriz no presentan una orientación preferente ni, por tanto, dicroísmo. Así, para la simulación de este sistema se empleó el mismo modelo que en el caso SiO_2-85° pero con la condición de que el parámetro c sea coincidente con el eje z ($\theta = 0$), mientras que el parámetro b está aleatoriamente orientado en el plano x-y.

Comparando los resultados expuestos en la Tabla 1 con las evidencias experimentales que se han presentado anteriormente empleando distintas técnicas de caracterización, se comprueba que la forma asimétrica de las NPs correspondientes al sistema Au/SiO_2-60° concuerda con lo observado en las imágenes de SEM de la Figura 4, mientras que las distancias entre NPs de Au (L_y) son del orden del valor deducido de la posición del máximo en los patrones de GISAXS presentados en la Figura 6.

Los espectros de transmisión calculados para ambas polarizaciones (x- e y-) se encuentran representados con líneas discontinuas en la Figura 8 para una mejor comparación con los obtenidos de manera experimental. Esta figura muestra que con las condiciones impuestas al modelo éste está en muy buen acuerdo con lo obtenido experimentalmente.

6.3.2. Respuesta angular de los sistemas Au/SiO_2

Hasta ahora sólo nos hemos referido a la respuesta óptica que deriva del alineamiento y confinamiento de las NPs de Au en una matriz porosa de SiO_2 transparente cuando se ilumina con luz polarizada de forma normal a la superficie del sustrato. Sin embargo, al emplear todo el volumen de poros de la plantilla y no sólo la superficie (como ya se estudió en otros trabajos anteriores [18, 26]), se obtiene también una respuesta dicroica cuando la muestra se gira respecto del haz incidente, es decir, cuando el ángulo de iluminación se desplaza respecto de la normal.

Un ejemplo de este efecto se presenta en la Figura 10, en la que se muestra el resultado de iluminar el sistema Au/SiO_2-60° con luz y-polarizada fija y adquirir los espectros de transmisión, para cada ángulo de giro de la muestra, según el esquema central de la figura. Se comprueba como, al iluminar el material cuando las NPs de Au se encuentran completamente alineadas paralelas al haz incidente (situación θ = -20°), obtenemos la respuesta óptica derivada de la excitación del plasmón transversal, es decir, el asociado al parámetro "b" de las NPs. Por el contrario, para una situación en que θ = 70°, las NPs se orientan perpendiculares al haz, produciéndose la excitación del plasmón longitudinal, el asociado al parámetro "c", tal y como se describió anteriormente (ver Figura 4).

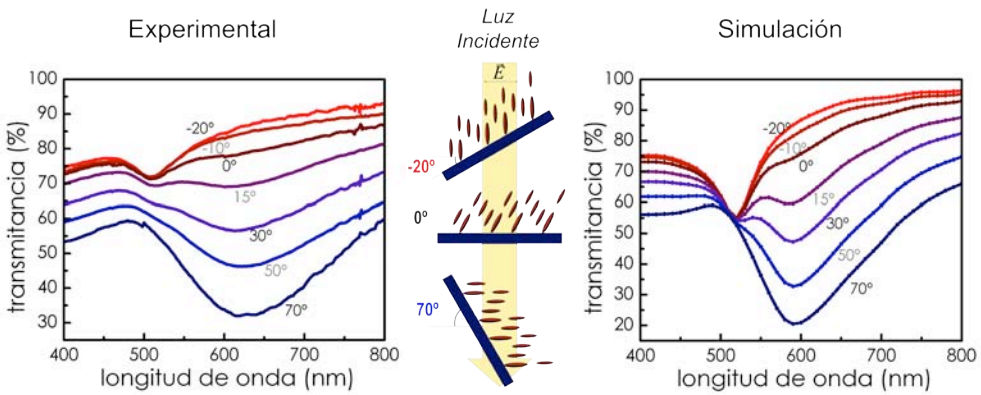


Figura 10. Espectros de transmitancia iluminando con luz y-polarizada el sistema Au/SiO_2-60° durante el giro de la muestra respecto del haz incidente (en torno al eje x). El resultado experimental (izquierda) y el obtenido de la simulación correspondiente (derecha) muestran un buen acuerdo. El esquema que se muestra en la zona central de la figura representa la disposición de las NPs durante el giro y su orientación respecto del vector polarización de la luz.

Además, en la zona derecha de la Figura 10 se representan los espectros teóricos obtenidos con el modelo anteriormente descrito. Al evaluar la respuesta óptica del sistema con el giro respecto de la fuente de iluminación se observa que los resultados reproducen con bastante exactitud las medidas espectrofotométricas.

Cabe señalar que si la muestra se ilumina con luz x-polarizada no se obtiene respuesta dicroica alguna, ya que, en todo momento, se excita el plasmón transversal de las NPs. Además, se ha escogido esta muestra y no otra de la serie presentada anteriormente, por ser la que presenta mayor diferencia entre mínimos de transmitancia dada la alta relación de aspecto de las NPs de Au crecidas en la correspondiente matriz.

6.4. Influencia de la irradiación láser

En la bibliografía pueden encontrarse numerosos estudios de la influencia de la irradiación láser sobre NPs metálicas. Atendiendo a muy distintas variables se encuentran reordenamientos [26], coalescencia [38], fragmentación [22], etc. de nanopartículas. Por ejemplo, en trabajos recientes desarrollados en nuestro grupo de investigación, se estudió el cambio en la geometría de *nanostrips* de plata, y la consecuente variación en la respuesta óptica de éstos, al ser irradiado el sistema con un láser de nanosegundos de λ = 1064 nm. Se observó un aumento muy significativo del efecto dicroico [26]. Teniendo en cuenta estos antecedentes, se decidió llevar a cabo un estudio de la influencia de distintas potencias de irradiación láser en las muestras aquí estudiadas.

Los resultados que se obtuvieron para la batería de muestras presentada en la Figura 8 se recogen en la Figura 11. En la parte superior se representan los espectros para la muestras preparadas a diferentes ángulo de deposición, irradiadas con láser a distintas potencias (según leyenda) e iluminadas con luz x-polarizada. En todos los casos se observa un desplazamiento en la posición del plasmón hacia menores longitudes de onda al aumentar la potencia de irradiación láser con la que se ha tratado la muestra. Este desplazamiento es más acusado conforme las NPs de partida tienen una forma más anisotrópica (casos Au/SiO_2-60° y -70°). En la parte inferior de la Figura 11 se presentan los resultados de un experimento análogo empleando luz y-polarizada. En este caso se encuentra un menor desplazamiento en los espectros.

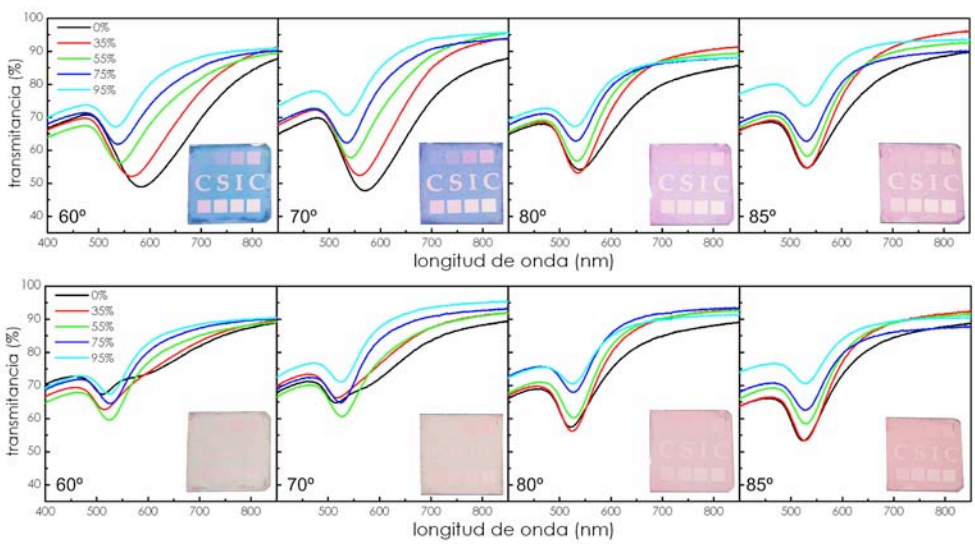


Figura 11. Espectros de transmitancia tomados con luz UV-Vis x-polarizada (arriba) e y-polarizada (abajo) de los sistemas Au/SiO_2-α° en función de la potencia de irradiación láser con la que fueron iluminadas (0-95% de un total de 20 W). Cada gráfico se acompaña de una foto de la muestra correspondiente. Cada cuadrado está iluminado con una potencia entre 25-95% en intervalos de 10% y las siglas "CSIC" se iluminaron con una potencia del 60%.

Se acompañan las gráficas de una fotografía de la muestra correspondiente iluminada con luz polarizada según el caso. Cada cuadrado que conforma el dibujo que presentan las muestras se corresponde con una zona de irradiación láser, para potencias utilizadas que varían entre 25%-95% en intervalos de 10% sobre una potencia total de 20W. Las letras que conforman las siglas "CSIC" se irradiaron con la potencia correspondiente al 60% de la total. Este experimento ilustra como el color que se obtiene al irradiar la muestra Au/SiO_2-70° en estas condiciones, tras ser iluminada con luz y-polarizada, es imperceptible al ojo humano. Esto se debe a la falta de contraste entre el fondo y el motivo irradiado. Mientras que al iluminarla con luz x-polarizada, el motivo se hace claramente visible. Un resultado análogo ocurre también con el sistema Au/SiO_2-60°.

Por otro lado, al observar los desplazamientos correspondientes a los espectros obtenidos para las zonas irradiadas con distinta potencia láser, se puede comprobar que la anisotropía óptica del material resultante se va perdiendo a medida que ésta aumenta. Este hecho concuerda con lo reportado por Link y colaboradores sobre la fragmentación que sufren NPs de oro al ser irradiadas con un láser de nanosegundos, obteniéndose así NPs más pequeñas y esféricas [23].

6.5. Encriptación óptica

El efecto óptico derivado de la irradiación láser sugirió que este material podría ser empleado en el campo de la encriptación de información y/o en la lucha contra la falsificación. En la Figura 12 se presentan algunos ejemplos de encriptación de información empleando el material desarrollado y descrito en el presente Capítulo.

En primer lugar se ha querido resaltar la capacidad de encriptación tanto a nivel macroscópico como microscópico. Para ilustrar la esta posibilidad, se dibujó con laser un código de barras sobre una muestra Au/SiO_2-60°, mostrándose como al ser iluminado con luz x-polarizada el contraste resultante permite distinguir perfectamente el motivo mientras que con luz y-polarizada éste se hace indistinguible. Además en una de las barras del código macroscópico se dibujó un segundo código de barras, en este caso en la escala de los micrómetros. Para poner de manifiesto este efecto se empleó un microscopio petrográfico que permite la adquisición de fotografías con luz polarizada.

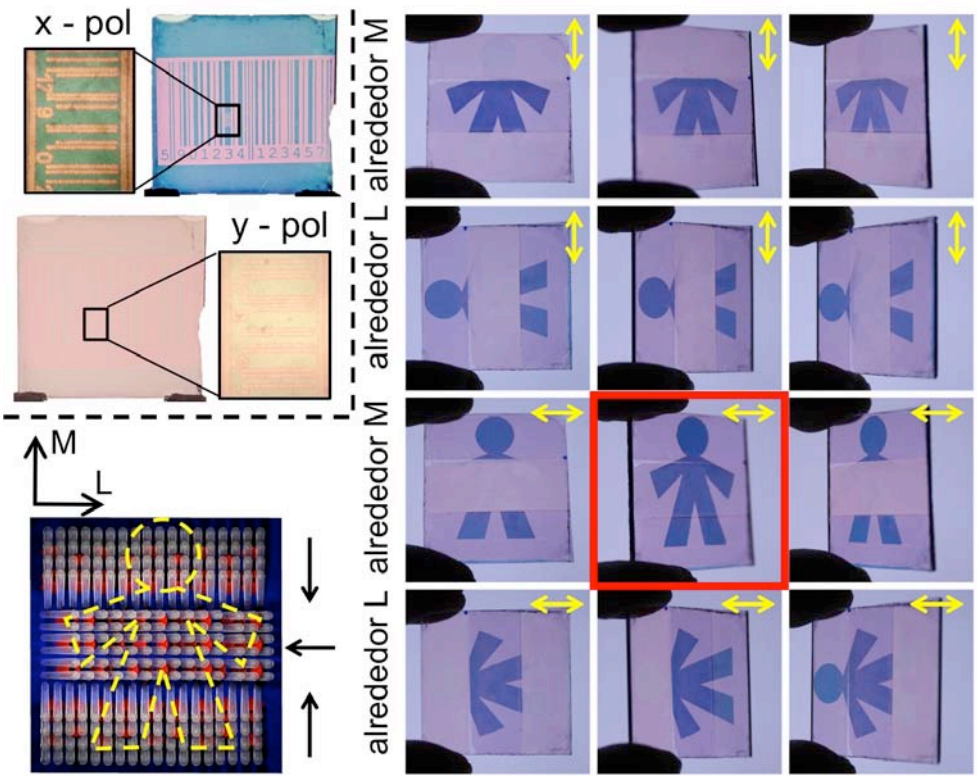


Figura 12. Zona superior izquierda: Código de barras estándar escrito con láser sobre una muestra Au/SiO_2-60° monitorizada con luz x- e y-polarizada. Se muestra además una ampliación que pone de manifiesto la existencia de un segundo código de barras a escala micrométrica grabado dentro de una de las barras del anterior. El resto de la figura muestra el efecto óptico derivado de tener columnas en tres orientaciones dentro de un mismo sistema Au/SiO_2-70°. El esquema que acompaña ilustra las diferentes direcciones de crecimiento de las nanocolumnas (flechas) y, por tanto, la orientación que adoptan las NPs de Au, así como el contorno de la figura escrita por irradiación láser. La zona derecha la componen una serie de fotografías correspondientes a la muestra irradiada iluminada con luz x- (imágenes superiores) e y-polarizada (imágenes inferiores) y girada según los ejes M y L definidos en el esquema.

Una segunda aproximación para el empleo de este material en el campo de la encriptación de información se muestra también en la Figura 12. Dado que el método de deposición de la matriz porosa se caracteriza por su alta direccionalidad (ver Capítulo 2), pueden diseñarse dominios, incluso micro-dominios si se cuenta con las máscaras adecuadas, en los que las nanocolumnas crezcan con diferente orientación. Así, al infiltrar el precursor de Au, las NPs crecerán alineadas en las distintas direcciones según el dominio en el que se encuentren.

Con el propósito de dar cuenta de este llamativo efecto, se ha diseñado una muestra con 3 dominios crecidos según el esquema que aparece en la parte inferior izquierda de la Figura 12. Estos dominios se consiguieron mediante el empleo de máscaras y deposiciones sucesivas entre las cuales se giró convenientemente la muestra alrededor de su eje acimutal. Du-

rante todas las deposiciones el ángulo cenital permaneció constante en α = 70°, es decir, las características ópticas de cada dominio son equivalentes a lo descrito anteriormente para el caso Au/SiO_2-70°.

En relación con el procedimiento de preparación de este tipo de muestras, cabe destacar que, si bien han de hacerse deposiciones sucesivas para obtener las diferentes orientaciones/dominios en la matriz de SiO_2, a la hora de crecer las NPs de Au no se necesitan pasos independientes por cada dominio diseñado, sino que se procede como si se tratase de una muestra homogénea. Así, tras crecer las NPs de Au, se irradió la muestra con el láser, a una potencia correspondiente al 60% del total, la zona externa al motivo escogido para su encriptación, en este caso un esbozo de persona. Con ello se consiguió un fondo de color constante.

El efecto a evidenciar se muestra en la zona derecha de la Figura 12. Si se irradia con luz polarizada en direcciones perpendiculares y, además se gira la muestra en torno a los ejes M y L (según el esquema que se acompaña), se consigue que sólo en una de las posibles combinaciones se exciten al mismo tiempo los plasmones longitudinales de las NPs de todos los dominios, obteniéndose así el contraste necesario para discernir el motivo encriptado. Tal y como se demuestra en la figura, para el resto de situaciones, dada la geometría del sistema, se obtienen fragmentos de información del total encriptado, pero en ningún caso se llega a descifrar el motivo completo. Este efecto es el resultado de que en esos casos, la orientación de la muestra combinada con la orientación de los dominios hace que se exciten los plasmones transversales de las NPs de Au, haciendo se confunda el dibujo con el fondo.

6.6. Sumario

En este Capítulo se describe una nueva metodología basada en el empleo de una capa delgada de SiO_2 transparente, preparada por GLAD, como plantilla para el crecimiento de NPs de Au anisotrópicas distribuidas homogéneamente. Cabe resaltar que este método podría emplearse para grandes superficies dada su simpleza y escalabilidad.

Las NPs de Au presentan modos de resonancia de plasmón transversal y longitudinal bien definidos, los cuales se pueden sintonizar mediante el empleo de plantillas de SiO_2 preparadas a ángulos de evaporación diferentes. La asimetría y la alta relación de aspecto que muestran estas NPs, junto con su inclinación a lo largo de la dirección de las nanocolumnas de SiO_2, dan lugar a una respuesta dicroica compleja cuando el material se gira sobre ambos ejes (acimutal y polar) respecto al haz de luz incidente.

Esta respuesta óptica compleja se ha modelado mediante la teoría DDA. Las simulaciones correspondientes han puesto de manifiesto que este comportamiento dicroico es debido a la forma asimétrica y a la orientación de las NPs de Au generadas.

Por último, se ha estudiado la eliminación selectiva del efecto dicroico como consecuencia de la reorganización que sufren las NPs de Au al ser irradiadas con luz láser de λ = 1064 nm. A causa de este efecto este material y esta técnica pueden emplearse para la codificación o encriptación de información. La combinación de estos efectos con la posibilidad de crear dominios (o micro-dominios), de diferente orientación de las nanocolumnas de SiO_2 que conforman la plantilla, amplía las posibilidades de empleo de este material en áreas como el cifrado de información y la lucha contra la falsificación.

Referencias

1. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, 1995, Springer, Berlin.
2. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment*, Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107**, 668.
3. S. Link and M.A. El-Sayed, *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*, Journal of Physical Chemistry B, 1999, **103**, 8410.
4. L.M. Liz-Marzán, *Nanometals*, Materials Today, 2004, **7**, 26.
5. S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht and M.A. El-Sayed, *Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses*, Journal of Physical Chemistry B, 2000, **104**, 6152.
6. H.I. El Ahrach, R. Bachelot, A. Vial, G. Lerondel, J. Plain, P. Royer and O. Soppera, *Spectral degeneracy breaking of the plasmon resonance of single metal nanoparticles by nanoscale near-field photopolymerization*, Physical Review Letters, 2007, **98**, 107402.
7. E. Fort, C. Ricolleau and J. Sau-Pueyo, *Dichroic thin films of silver nanoparticle chain arrays on facetted alumina templates*, Nano Letters, 2003, **3**, 65.
8. T. Wenzel, J. Bosbach, A. Goldmann, F. Stietz and F. Trager, *Shaping nanoparticles and their optical spectra with photons*, Applied Physics B-Lasers and Optics, 1999, **69**, 513.
9. H. Mertens and A. Polman, *Plasmon-enhanced erbium luminescence*, Applied Physics Letters, 2006, **89**, 211107.
10. P. Greco, M. Cavallini, P. Stoliar, S.D. Quiroga, S. Dutta, S. Zacchini, M.C. Iapalucci, V. Morandi, S. Milita, P.G. Merli and F. Biscarini, *Conductive sub-micrometric wires of platinum-carbonyl clusters fabricated by soft-lithography*, Journal of the American Chemical Society, 2008, **130**, 1177.
11. M. Cavallini, C. Albonetti and F. Biscarini, *Nanopatterning Soluble Multifunctional Materials by Unconventional Wet Lithography*, Advanced Materials, 2009, **21**, 1043.
12. H. Kozuka and S. Sakka, *Preparation of gold colloid-dispersed silica coatings films by the sol-gel method*, Chemistry of Materials, 1993, **5**, 222.
13. J.H. Gwak, S.J. Kim and M. Lee, *Sol-gel preparation of AuCu and Au4Cu nanocluster alloys in silica thin films*, Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**, 7699.
14. Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri and P. Smith, *Oriented pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers: A new route toward polarization-dependent color filters*, Advanced Materials, 1999, **11**, 223.
15. B.M.I. van der Zande, L. Pages, R.A.M. Hikmet and A. van Blaaderen, *Optical properties of aligned rod-shaped gold particles dispersed in poly(vinyl alcohol) films*, Journal of Physical Chemistry B, 1999, **103**, 5761.
16. O. Wilson, G.J. Wilson and P. Mulvaney, *Laser writing in polarized silver nanorod films*, Advanced Materials, 2002, **14**, 1000.
17. J. Perez-Juste, B. Rodriguez-Gonzalez, P. Mulvaney and L.M. Liz-Marzan, *Optical control and patterning of gold-nanorod-poly(vinyl alcohol) nanocomposite films*, Advanced Functional Materials, 2005, **15**, 1065.
18. J.R. Sanchez-Valencia, J. Toudert, A. Borras, C. Lopez-Santos, A. Barranco, I. Ortega Feliu and A. Rodriguez Gonzalez-Elipe, *Tunable In-Plane Optical Anisotropy of Ag Nanoparticles Deposited by DC Sputtering onto SiO2 Nanocolumnar Films*, Plasmonics, 2010, **5**, 241.
19. P.V. Kamat, M. Flumiani and G.V. Hartland, *Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation*, Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**, 3123.
20. H. Kurita, A. Takami and S. Koda, *Size reduction of gold particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation*, Applied Physics Letters, 1998, **72**, 789.
21. S.S. Chang, C.W. Shih, C.D. Chen, W.C. Lai and C.R.C. Wang, *The shape transition of gold nanorods*, Langmuir, 1999, **15**, 701.
22. S. Link, C. Burda, M.B. Mohamed, B. Nikoobakht and M.A. El-Sayed, *Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: Energy and laser pulse-width dependence*, Journal of Physical Chemistry A, 1999, **103**, 1165.

23. S. Link and M.A. Ei-Sayed, *Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals*, Annual Review of Physical Chemistry, 2003, **54**, 331.
24. S. Link, M.B. Mohamed and M.A. El-Sayed, *Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant*, Journal of Physical Chemistry B, 1999, **103**, 3073.
25. P. Zijlstra, J.W. Chon and M. Gu, *Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods*, Nature, 2009, **459**, 410.
26. J.R. Sanchez-Valencia, J. Toudert, A. Borras, A. Barranco, R. Lahoz, G.F. de la Fuente, F. Frutos and A.R. Gonzalez-Elipe, *Selective Dichroic Patterning by Nanosecond Laser Treatment of Ag Nanostripes*, Advanced Materials, 2011, **23**, 848.
27. A. Siozios, D.C. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, G.P. Dimitrakopulos, T. Kehagias, H. Zoubos, P. Komninou, W.M. Cranton, C. Kosmidis and P. Patsalas, *Optical encoding by plasmon-based patterning: hard and inorganic materials become photosensitive*, Nano Lett, 2012, **12**, 259.
28. J. Martin and C. Mijangos, *Tailored Polymer-Based Nanofibers and Nanotubes by Means of Different Infiltration Methods into Alumina Nanopores*, Langmuir, 2009, **25**, 1181.
29. C. Buzea, G. Beydaghyan, C. Elliott and K. Robbie, *Control of power law scaling in the growth of silicon nanocolumn pseudo-regular arrays deposited by glancing angle deposition*, Nanotechnology, 2005, **16**, 1986.
30. K.M. Krause, D.W. Vick, M. Malac and M.J. Brett, *Taking a little off the top: nanorod array morphology and growth studied by focused ion beam tomography*, Langmuir, 2010, **26**, 17558.
31. M. Backholm, M. Foss and K. Nordlund, *Roughness of glancing angle deposited titanium thin films: an experimental and computational study*, Nanotechnology, 2012, **23**, 385708.
32. E. Yilmaz, G. Ertas, E. Bengu and S. Suzer, *Photopatterning of PMMA Films with Gold Nanoparticles: Diffusion of AuCl4- Ions*, Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**, 18401.
33. H. Devoe, *Optical properties of molecular aggregates .I. Classical model of electronic absorption + refraction*, Journal of Chemical Physics, 1964, **41**, 393.
34. E.M. Purcell and Pennypac.Cr, *Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains*, Astrophysical Journal, 1973, **186**, 705.
35. B.T. Draine and P.J. Flatau, *Discrete-dipole approximation for scattering calculations*, Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision, 1994, **11**, 1491.
36. B.T. Draine and P.J. Flatau, *Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests*, Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision, 2008, **25**, 2693.
37. B.T. Draine and P.J. Flatau, *User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.1*, Instrumentation and Methods for Astrophysics, 2010,
38. S.J. Henley, J.D. Carey and S.R.P. Silva, *Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films*, Physical Review B, 2005, **72**, 195408.

Conclusiones

La morfología de las nanocolumnas preparadas por deposición física desde fase vapor a ángulo rasante (GLAD) puede esculpirse a voluntad modificando los parámetros geométricos fundamentales propios de la técnica. Esto da lugar a la modificación de las características generales de los recubrimientos preparados.

En el caso del TiO_2 la nucleación y primeros estadios de crecimiento dan lugar a la formación de nanocolumnas más estrechas y juntas que las que resultan del posterior crecimiento de la película, observándose la existencia de una doble capa para espesores mayores a 100 nm.

Aunque se trata de un proceso altamente estocástico, se encuentran distancias características entre columnas (o agregados de éstas) que dependen de las condiciones geométricas de preparación y varían con el espesor de la capa. Estas distancias se han podido estudiar en superficie mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y en profundidad mediante dispersión de rayos-x a ángulo bajo en incidencia rasante (GISAXS), técnica que, hasta ahora, no se había empleado para analizar la estructura de este tipo de sistemas y que se ha demostrado muy útil a la hora de estudiarlos, pudiendo correlacionar ambos resultados. Además se ha empleado la técnica GISAXS para la caracterización de compuestos híbridos, lo que hace de ésta una vía de estudio muy interesante.

Se ha conseguido cuantificar la dependencia de la porosidad de los recubrimientos preparados con los parámetros geométricos de deposición mediante el empleo de medidas isotér-

micas de adsorción de agua empleando para ello un equipo desarrollado previamente en el grupo de investigación. Se ha corroborado que la porosidad aumenta conforme lo hace el ángulo de deposición. Por otro lado se ha demostrado la presencia de microporosidad en estos sistemas.

La capacidad de depositar distintos materiales de forma alterna sin que la estructura columnar colapse se ha mostrado de utilidad para la fabricación de cristales fotónicos unidimensionales de porosidad controlada. Estos materiales presentan una alta calidad óptica y buena interconectividad de poros.

Se ha comprobado la aplicabilidad de estas capas como electrodos de trabajo en la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante (DSCs) y obteniéndose un rendimiento competitivo a pesar de la relativamente baja capacidad de adsorción de colorante que presentan. Esta alta eficacia es debida, principalmente, a la alta eficiencia en la recolección de carga que presentan estos sistemas alineados. Además, se ha demostrado que, pese a emplear estructuras complejas, que aparentemente pudieran modificar dicha cualidad, el tiempo de vida de los electrones inyectados no se ve afectado, siendo en todos los casos mucho mayor que para un electrodo de nanopartículas comerciales empleado como referencia.

Se ha conseguido mejorar la eficiencia de una DSC, basada en electrodos preparados por GLAD, acoplando a una estructura de TiO_2 de 3 μm en zig-zag una multicapa SiO_2-TiO_2. El mejor resultado se ha obtenido con el cristal fotónico de 10 capas, aumentando la eficiencia del dispositivo final en un 30%.

Las láminas preparadas por GLAD pueden emplearse como matriz anfitriona o capas plantillas para el desarrollo de materiales híbridos o compuestos. El material resultante combina características propias del material huésped con las de los sistemas anfitriones. Esta capacidad se ha puesto de manifiesto con el crecimiento de nanopartículas de oro en el espacio intercolumnar. El material resultante presenta unas propiedades ópticas singulares (dicroísmo) que dependen de la matriz escogida para su preparación. Este efecto puede ser modificado, e incluso eliminado por completo, mediante la irradiación con un láser de infrarrojos; hecho que permite la escritura en estos materiales y posibilita su aplicación en el campo de encriptación de información.

Apéndice 1.

Información técnica

Cámara de deposición GLAD-PVD

Consta de un evaporador por bombardeo electrónico tipo MultihearthElectronBeamSource modelo EV M-5 diseñado por la empresa AdvancedProducts & TechnologiesGmbH (AP&T). La fuente de alimentación la proporciona la misma empresa y el modelo correspondiente es HVP4.

XRD

Los diagramas de difracción de rayos-x (XRD por sus siglas en inglés) fueron tomados en configuración Bragg-Brentano (θ–2θ) con un difractómetro Siemens D5000 empleando la línea Kα del Cu como fuente de excitación. Los difractogramas se registraron entre 2θ = 15°-65° con un paso de 0.05°.

SEM

Para la caracterización microestructural de las películas presentadas se utilizó un microscopio de emisión de campo FE-SEM (por las siglas en inglés: *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) de alta resolución, de marca y modelo: Hitachi S5200. Este microscopio presenta una alta resolución, con 5 Å de diferencia entre puntos, y una tensión variable entre 0.1 kV a 30 kV. Los detectores pueden analizar tanto electrones secundarios como retrodispersados según el análisis que se desee. Además, el portamuestras empleado permite estudiar tanto la superficie como la sección transversal de las capas, ésta última mediante la escisión del sustrato (obleas de Si (100)).

AFM

La topografía superficial de las láminas delgadas fue analizada mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM por sus siglas en inglés), en un microscopio "Dulcinea" suministrado por la empresa Nanotec. Se trabajó en modo *tapping* empleando micropalancas de alta frecuencia. Las imágenes se obtuvieron sobre superfcies de 5x5 μm^2 y fueron procesadas mediante el software libre WSxM proporcionado por Nanotec.

GISAXS

Los experimentos de dispersión de rayos-X con incidencia rasante (GISAXS por las siglas en inglés de *Grancing Incidence Small Angle X-rayScattering*) fueron llevados a cabo en la línea BW4 (HASYLAB, DESY, Hamburgo). BW4 es una estación de rayos-X con un dispositivo de inserción tipo *wiggler*, en la cual el haz se encuentra bien monocromatizado (la longitud de onda empleada en todos los casos fue λ = 0.138 nm) y colimado mediante lentes refractivas de berilio con las que se consigue un tamaño de haz en el foco de 22x42μm^2 (vertical xhorizontal). La distancia muestra-detector empleada fue de 2.175 m (calibrada con behenato de plata) y la señal de dispersión fue recogida mediante un detector 2D (MAR CCD camera con un tamaño de pixel de 79x79 μm^2).

Espectroscopia UV-Vis. Transmisión

Los espectros de transmisión/absorbancia en incidencia normal fueron recogidos con un espectrofotómetro CARY-100, suministrado por la empresa Varian. El rango de medida de éste se extiende desde 190 nm a 900 nm, con una resolución máxima de 0.5 nm. Para los experimentos con luz polarizada se empleó un filtro polarizador lineal suministrado por la misma empresa.

Espectroscopia Vis-NIR. Reflexión

Los espectros de reflectancia de incidencia cuasi-normal de las estructuras depositadas sobre piezas de vidrio, fueron registrados con un espectrofotómetro Bruker IFS-66 FTIR. Éste se encuentra acoplado a un microscopio que emplea un objetivo 4x con una apertura numérica de 0.1 (ángulo de cono de luz $\pm$5.7°).

Horno

Los calentamientos controlados llevados a cabo se realizaron en un horno tubular provisto de salida para calentamiento a vacío y/o atmósfera controlada de distintos gases. La electrónica del controlador del horno es de marca y modelo Eurotherm 2408.

TOF-SIMS

Los espectros de masas de iones secundarios con detección de tiempo de vuelo (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*, TOF-SIMS) se registraron en el Parque Científico de Barcelona (Universidad de Barcelona). El análisis realizado consistió en un perfil en profundidad en un TOF-SIMS del tipo ION-TOF IV Instrument (IONTOF GmbH).

Curvas I-V

Para el análisis de las celdas solares basadas en un colorante de Ru analizadas en el Capítulo 4, se empleó un simulador solar KHS Solar Konstant 1200 suministrado por Steuernagel Lichttechnik GmbH. La intensidad de la luz se ajustó a 100 W/m^2 mediante un piranómetro

Zipp&Konen CM-4. La calibración del espectro solar se llevó a cabo empleando un fotodiodo calibrado S1227-1010BQ suministrado por Hamamatsu y un mini-espectrofotómetro de Ava-Spec 4200. Las curvas I-V se midieron usando un multímetro Keithley 2601. La temperatura durante los experimentos se registró constantemente mediante un termohigrómetro (HD2301/01, Afora).

En el caso de las celdas solares preparadas empleando un colorante puramente orgánico (Capítulo 4), así como para las celdas analizadas en el Capítulo 5, las curvas I-V se caracterizaron empleando un simulador solar Sun 2000 (ABET Technologies), que incluye una lámpara de Xe de 150 W y está equipado con un filtro AM1.5G. La potencia de iluminación se calibró en 100 mW/cm^2 empleando para ello una celda solar de silicio. La fotocorriente generada por la celda se midió mediante un multímetro Keithley 2400.

IPCE

Es una medida de la eficiencia espectral de electrones recogidos por fotones incidentes (*Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency*, IPCE), también llamada EQE (*External Quantum Efficiency*). Esta caracterización se llevó a cabo en un sistema *ad hoc* que consta de una lámpara de Xe de 300 W, un monocromador de red de difracción de 1140 líneas/mm (modelo 272, McPherson) controlado por un sistema de escaneo digital (modelo 789A-3, McPherson). La corriente se registró con un picoamperímetro (Keithley 6485). Para corregir la respuesta de la celda se empleó un fotodiodo (D8-Si-100 TO-8 Detector, Sphere Optics) con certificado de calibración.

EIS

Las medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo en oscuridad usando una perturbación de 10 mV en el rango de 10^2-10^6 Hz. El software para modelar el circuito equivalente Zview (Scribner) se empleó para ajustar los datos experimentales, incluyendo el elemento de distribución DX11 (modelo de transmisión de línea).

Spin Coater

El equipo empleado para preparar las capas del precursor de Au y el polímero de arrastre (PMMA) es un *Spin Coater* de marca y modelo: Laurell WS-400E-6NPP. El programa empleado para las preparaciones consistió en 2 min a 4000 rpm con una aceleración ACL045 según este modelo.

Placa de calentamiento

La plancha de calentamiento que se ha empleado para realizar los tratamientos térmicos al aire es el modelo PZ28-3TD suministrada por Harry Gestigkeit GmbH, equipada con un controlador programable PR 5-3T de la misma empresa.

RBS

Para determinar la composición y la distribución de los elementos en profundidad se emplearon técnicas de análisis de haces de iones, para las que se usó el acelerador tándem de 3MV del Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Las medidas de espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS por sus siglas en inglés), fueron llevadas a cabo usando un haz de $^{4}He^{+}$ de 2.9 MeV de energía con un detector de barrera de silicio fijado a 165º. En estas condiciones, la resolución es de 18 keV, por lo que puede resolverse con gran precisión el perfil de composición en profundidad de capas con espesores de varios cientos de nanometros. Las simulaciones de los espectros obtenidos se han llevado a cabo empleando el software SIMNRA 6.2, a fin de determinar el perfil de concentración de los elementos.

IR

Los espectros de IR se midieron en modo transmisión empleando como sustrato una pieza de Si intrínseco. El espectrómetro empleado es el modelo FT/IR-6200, suministrado por JASCO.

Elipsómetro

Los espectros de transmisión para incidencia no normal al sustrato fueron tomados en un elipsómetro V-VASE suministrado por la empresa J.A. Woollam Co.. El rango de longitudes de onda que se abarca con este instrumento va desde 250 nm hasta 1100 nm, con una resolución máxima de 0.5 nm. El haz incidente que se emplea en las medidas se encuentra colimado, monocromatizado y linealmente polarizado. El campo eléctrico incidente se orientó en paralelo a la superficie del sustrato. Para el estudio de la respuesta angular fue la muestra la que se giró según el experimento.

LÁSER

La irradiación con láser de los sistemas Au/SiO_2 presentados en el Capítulo 5, se realizó a temperatura ambiente con un láser de fibra pulsado, bombeado por diodos de Nd:YAG (Powerline E., RofinBaasel Inc.). La longitud de onda de salida de éste es de 1064 nm con pulsos de 10 ns. El láser permite variar entre otros parámetros, el intervalo de repetición de pulsos entre 20-80 kHz, la potencia de salida del láser (desde un 10%-100% de su potencia máxima de 20 W) y la velocidad de barrido de la muestra, hasta 5 m/s. El haz se encuentra focalizado en un *spot* de 100 μm. Este haz no se encuentra polarizado.

Apéndice 2.

Caracterización fotovoltaica

Curvas I-V

El rendimiento de una célula fotovoltaica puede evaluarse en términos de eficiencia de conversión de energía lumínica en eléctrica (η). Experimentalmente este valor puede determinarse a partir de las denominadas curvas corriente-voltaje, también denotadas como curvas I-V. Éstas se obtienen variando el voltaje aplicado a la celda y midiendo la corriente que pasa a través de éste en condiciones de iluminación. La Figura 1 muestra una curva I-V característica de este tipo de dispositivos, en la que se han señalado los principales parámetros que determinan su funcionamiento.

Así, el punto de corte de la curva generada con el eje del voltaje, revela el valor del voltaje a circuito abierto (V_{oc}), el cual es equivalente al voltaje máximo que el dispositivo puede generar. Por otro lado, la intersección con el eje de la corriente determina la corriente de corto circuito (I_{sc}), es decir, la corriente máxima que puede generar la celda fotovoltaica en las condiciones de medida. Es muy común encontrar que, en lugar de representar la corriente generada, se represente la densidad de corriente (J), obteniéndose así el valor de densidad de corriente a corto circuito (J_{sc}), dado que es un parámetro independiente del área de iluminación y, por tanto, más útil a la hora de comprar distintos dispositivos.

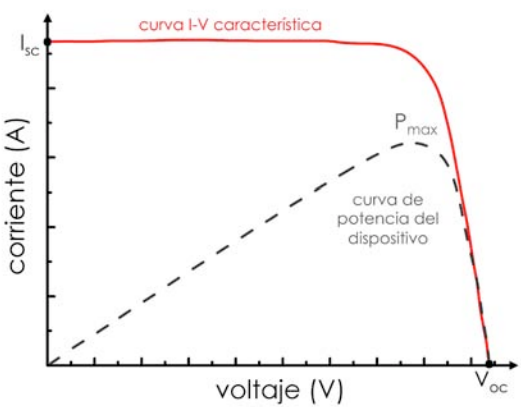


Figura 1. Curva corriente-voltaje (I-V) característica de una DSC (rojo) y curva de potencia del dispositivo (gris). Se señalan los parámetros fundamentales.

La máxima eficiencia energética que puede extraerse del dispositivo durante su funcionamiento es siempre menor al producto $V_{oc} \cdot I_{sc}$ pues debe corregirse por lo que se denomina el factor de llenado (FF, del inglés *fill factor*). Éste da cuenta de la desviación en el comportamiento del dispositivo frente al ideal. Se calcula según la Ecuación 1.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \qquad \text{(Ec. 1)}$$

Por último la eficiencia dependerá de la potencia de radiación incidente (P_{in}). Ésta, para el espectro solar AM1.5 empleado como estándar en este tipo de caracterización, se establece en 100 mW/cm^2, conocida comúnmente como 1 sol. La Ecuación 2 relaciona los parámetros mencionados para obtener la eficiencia energética de un dispositivo.

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \qquad \text{(Ec. 2)}$$

IPCE

Las curvas I-V proporcionan información sobre los parámetros generales que determinan el rendimiento de una celda solar en unas condiciones de trabajo determinadas. Sin embargo, para una mejor comprensión del funcionamiento del dispositivo es conveniente evaluar la respuesta fotoeléctrica espectral, para ello se realizan medidas de IPCE (*Incident Photon to Converted Electron*), también conocido como EQE (*External Quantum Efficiency*). Esta es la tasa de electrones generados por número de fotones incidentes a cada longitud de onda, y se relaciona con la fotocorriente a cortocircuito (J_{sc}) mediante la Ecuación 3:

$$J_{sc} = \int q \cdot IPCE(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda \qquad \text{(Ec. 3)}$$

donde *q* es la carga del electrón y $F(\lambda)$ el flujo de radiación incidente.

Esta tasa de conversión de fotones incidentes es dependiente de tres factores propios del sistema de estudio que son: el rendimiento cuántico de la inyección de carga desde el colorante a la banda de conducción del semiconductor, $\Phi(\lambda)$; la eficiencia de recolección de carga de éste último, $\xi(\lambda)$ y la eficiencia de recolección de luz de la celda, LHE (*Light Harvesting Efficiency*), es decir, la relación de fotones que son absorbidos por el dispositivo en relación al número de fotones incidentes (absortancia). La relación entre estos parámetros se expone en la Ecuación 4.

$$IPCE(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot \xi(\lambda) \cdot \mathrm{LHE}(\lambda) \qquad \text{(Ec. 4)}$$

Lista de publicaciones

Publicaciones relacionadas:

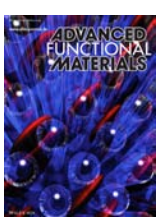
"Structure of Glancing Incidence Deposited TiO_2 Thin Films as Revealed by Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering", L. González-García, A. Barranco, A. Muñoz Páez, A.R. González-Elipe, M.-C. García-Gutiérrez, J.J. Hernández, D.R. Rueda, T.A. Ezquerra and D. Babonneau, *ChemPhysChem*, **2010**, 11, 2205.

"Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO_2 thin films prepared by glancing angle deposition", L. González-García, J. Parra-Barranco, J.R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A.R. González-Elipe, M.-C. García-Gutiérrez, J.J. Hernández, D.R. Rueda and T.A. Ezquerra, *Nanotechnology*, **2012**, 23, 205701.

"TiO_2–SiO2 one-dimensional photonic crystals of controlled porosity by glancing angle physical vapour deposition", L. González-García, G. Lozano, A. Barranco, H. Míguez and A.R. González-Elipe, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20, 6408.

"Aligned TiO_2 nanocolumnar layers prepared by PVD-GLAD for transparent dye sensitized solar cells", L. González-García, I. González-Valls, M. Lira-Cantú, A. Barranco and A.R. González-Elipe, *Energy and Environmental Science*, **2011**, 4, 3426.

"Charge collection properties of dye-sensitized solar cells based on 1-dimensional TiO_2 porous nanostructures and ionic-liquid electrolytes", L. González-García, J. Idígoras, A.R. González-Elipe, A. Barranco and J.A. Anta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2012**, 241, 58.



"Tuning Dichroic Plasmon Resonance Modes of Gold Nanoparticles in Optical Thin Films", L. González-García, J. Parra-Barranco, J.R. Sánchez-Valencia, J. Ferrer, M.-C. García-Gutiérrez, A. Barranco, A.R. González-Elipe, *Advanced Functional Materials*, **2013**, 23, 1655.

Otras publicaciones:

"Excitation transfer mechanism along the visible to the Near-IR in rhodamine J-heteroaggregates", J.R. Sánchez-Valencia, J. Toudert, L. González-García, A.R. González-Elipe and A. Barranco, *Chemical Communications*, **2010**, 46, 4372.

"Theoretical and experimental characterization of TiO_2 thin films deposited at oblique angles", R. Álvarez, L. González-García, P. Romero-Gómez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elipe and A. Palmero, *Journal of Physics D-Applied Physics*, **2011**, 44, 385302.

"Novel Guests for Porous Columnar Thin Films: The Switchable Perchlorinated Trityl Radical Derivatives", M. Oliveros, L. González-García, V. Mugnaini, F. Yubero, N. Roques, J. Veciana, A.R. González-Elipe and C. Rovira, *Langmuir*, **2011**, 27, 5098.

"Enhanced gas sensing performance of TiO_2 functionalized magneto-optical SPR sensors" M.G. Manera, G. Montagna, E. Ferreiro-Vila, L. González-García, J.R. Sánchez-Valencia, A.R. González-Elipe, A. Cebollada, J.M. García-Martín, A. García-Martín, G. Armelles and R. Rella, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 16049.

"Attenuation lengths of high energy photoelectrons in compact and mesoporous SiO_2 films ", F.J. Ferrer, J. Gil-Rostra, L. González-García, J. Rubio-Zuazo, P. Romero-Gómez, M.C. López-Santos, F. Yubero, *Surface Science*, **2012**, 606, 820.

"Growth regimes of porous gold thin films deposited by magnetron sputtering at oblique incidence: from compact to columnar microstructures", R. Álvarez, J. M. García-Martín, M. Macías-Montero, L. González-García, J.C. González, V. Rico, J. Perlich, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero, *Nanotechnology*, **2013**, 24, 045604.

Los recubrimientos en forma de lámina delgada se han empleado desde hace siglos con fines diversos. Actualmente, los grandes avances conseguidos, tanto en las técnicas de preparación como en su caracterización están haciendo posible la fabricación de capas funcionales con diseños cada vez más específicos para el desarrollo de una amplia variedad de aplicaciones.

Las capas preparadas por evaporación en incidencia rasante (GLAD) son un ejemplo de esto. Mediante esta técnica se puede modelar a voluntad la microestructura de la lámina, lo que resulta atractivo desde el punto de vista del diseño de materiales funcionales.

Es en este marco en el que se concibe esta Tesis Doctoral. Los resultados que se presentan abordan, por una parte, el estudio del crecimiento de estas capas a fin de ahondar en la comprensión de su singular morfología y, por otro lado, la propuesta de su empleo de estos sistemas para distintas aplicaciones en los campos de la fotónica y la fotovoltaica, en los que estos recubrimientos ofrecen grandes posibilidades de desarrollo